

**Relaxationskinetische Untersuchung
zum Mechanismus
der Bildung instabiler 1-Aminoalkohole
in Acetonitril**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Hans Magg
aus Einsingen

1978

**Relaxationskinetische Untersuchung
zum Mechanismus
der Bildung instabiler 1-Aminoalkohole
in Acetonitril**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.



vorgelegt von
Hans Magg
aus Einsingen

1978

Dekan: Prof. Dr. H. Rimpler
Leiter der Arbeit: Prof. Dr. H. Zimmermann
Referent: Prof. Dr. H. Zimmermann
Korreferent: Prof. Dr. T. Ackermann

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses: 21. 12. 1978



Auszugsweise erschienen:

"Ein instabiler 1-Aminoalkohol als Wasserstoffbrückenbildner"

Hans Magg und Frank Strohhbusch

Liebigs Ann.Chem. 1976, 1767

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen Juni 1974 und November 1978 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg durchgeführt.

Herrn Professor Dr. Zimmermann danke ich für Unterstützung und großzügige Förderung während dieser Zeit.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern des Instituts für gute Zusammenarbeit und allen, deren Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. Strobusch für zahlreiche Anregungen und hilfreiche Gespräche.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0010

Inhaltsverzeichnis

	Seite
E i n f ü h r u n g	1
P r o b l e m s t e l l u n g	5
A l l g e m e i n e r T e i l	6
3. Mechanismen und Katalyse komplexer Reaktionen mit Carbonylverbindungen in Wasser	6
3.1 Analyse komplexer Reaktionen durch kinetische Messungen unter Bedingungen pseudoerster Ordnung - Spezifische und allgemeine Säure-Base-Katalyse.	6
3.2 Das Brönsted'sche Katalysengesetz	14
3.3 Einige Methoden zum Nachweis von Zwischenprodukten	19
3.4 Abfangen von Zwischenprodukten	27
3.5 Mechanismen bei der Bildung von 1-Aminoalkoholen	36
4. Relaxationsverfahren als Methode zur Untersuchung schnell ablaufender Reaktionen in Lösungen	39
4.1 Die Relaxationsamplitude	42
4.2 Chemische Relaxation bei mehrstufigen Reaktionssystemen	45
4.3 Temperatursprung in organischen Lösungsmitteln	50
5. Gleichgewichte	52
5.1 Gleichgewichtskonstanten für die Bildung des 1-Aminoalkohols	52
5.1.1 Spektren von substituierten 9-Anthracencarbaldehyden zwischen 22000 cm^{-1} und 30000 cm^{-1}	58
5.1.2 Nachweis der Carbonyladditions-gleichgewichte	62
5.1.2 Verfahren zur Bestimmung der Konstanten für die Bildung des 1-Aminoalkohols	63
5.1.4 Die Gleichgewichtskonstanten K_A und K_{65} im System 9-Anthracencarbaldehyd + Morpholin in einigen organischen Lösungsmitteln	67
5.1.5 Gleichgewichtskonstanten K_A und K_{65} bei einigen 10-substituierten 9-Anthracencarbaldehyden und Morpholin in Acetonitril	71

5.2 Säure-Base-Gleichgewichte der als Katalysatoren verwendeten Säuren mit Morpholin	74
5.2.1 Säure-Base-Gleichgewichte in Acetonitril	74
5.2.2 Spektroskopische Bestimmung der Konstanten der Bildung des Ionenpaares aus Benzoessäure und Morpholin	79
5.2.3 Die Konstante der Ionenpaarbildung bei p-Cyanphenol und Morpholin	84
5.2.4 Konstanten der Ionenpaarbildung bei Salicyl- säure und Morpholin	85
5.2.5 Säure-Base-Gleichgewichtskonstanten bei Brom- wasserstoffsäure und Morpholin	86
5.2.6 Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen	87
5.2.7 Die Konstanten der Ionenpaarbildung bei p-Nitrobenzoessäure und 3,5-Dinitrobenzo- säure	91
5.2.8 Vergleich der Bildungskonstanten der Ionenpaare aus substituierten Benzoessäuren und Morpholin mit Literaturangaben	96
6. Kinetik	101
6.1 Durchführung der kinetischen Experimente	101
6.1.1 Analytische Konzentration von Aldehyd und Morpholin bei den kinetischen Messungen	101
6.1.2 Konzentrationen der Katalysatoren bei den kinetischen Messungen	103
6.1.3 Relaxationsmessungen an katalysatorfreien Lösungen	105
6.1.4 Kinetische Gleichungen für die säurekata- lysierte Reaktion	110
6.1.5 Gemeinsames Merkmal der Relaxationsfunktionen	115
6.1.6 Zur Auswertung der Relaxationsamplitude	117
6.2 Ergebnisse und Interpretation der Relaxations- messungen	120
6.2.1 Temperatursprungmessungen der Reaktion von Morpholin mit 9-Anthracencarbaldehyd, kataly- siert durch verschiedene Säuren	121
6.2.2 Folgerungen	136

6.2.3	Temperatursprungmessungen bei 9-Anthracen-carbaldehyd/Morpholin/Benzoesäure an Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen von Tetraäthylammoniumbenzoat	146
6.2.4	Temperatursprungmessungen von 10-substituierten 9-Anthracencarbaldehyden und Morpholin	151
7.	Mechanismus	156
7.1	Alternative Mechanismen	156
7.1.1	Geschwindigkeitsbestimmende Addition	157
7.1.2	Geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung	159
7.1.3	Konzertierter Mechanismus	160
7.2	Diskussion	
	E x p e r i m e n t e l l e r T e i l	166
8.	Gleichgewichtsmessungen	166
8.1	Experimentelle Durchführung der Bestimmung der Konstanten K_A und K_{65}	166
8.2	Experimentelle Durchführung der Bestimmung der Konstanten der Bildung des Ionenpaares aus Benzoesäure und Morpholin und aus p-Cyanphenol und Morpholin	171
8.2.1	Aufbau der Apparatur	171
8.2.2	Herstellen der Meßlösungen	173
8.2.3	Bestimmung der Konzentration des Morpholins	175
8.2.4	Meßergebnisse	175
8.3	Bestimmung der Konzentration des Salicylatanions in Gemischen von Salicylsäure und Morpholin	177
8.4	Bestimmung der Löslichkeit von Morpholinium 3,5-Dinitrobenzoat und Morpholinium-p-Nitrobenzoat	179
9.	Kinetische Messungen	182
9.1	Apparatur zur Herstellung von Meßlösungen für Temperatursprungmessungen unter Schutzgas	182
9.2	Vakuumdichte Meßzelle für Temperatursprungmessungen	185
9.3	Apparative Bedingungen für die Durchführung der Temperatursprungmessungen	187

9.4 Vorbereitung der Temperatursprungexperimente	189
9.5 Registrierung und Verarbeitung der Meßdaten	192
9.6 Meßfehler und Einflüsse anderer fehlerbehafteter Größen auf die Auswertung der Meßergebnisse	195
9.7 Meßergebnisse	197
10. Synthese und Reinigung einiger in 10-Stellung substituierter 9-Anthracencarbaldehyde	208
10.1 Vilsmeier-Synthese der 9-Anthracencarbaldehyde	208
10.2 Darstellung und Reinigung spezieller Aldehydverbindungen	210
10.2.1 9-Anthracencarbaldehyd	210
10.2.2 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd	210
10.2.3 10-Methoxy-9-Anthracencarbaldehyd	212
10.2.4 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd	214
11. Angaben über weitere, für die Untersuchung erforderliche Substanzen	215
Zusammenfassung	223
Literatur	226

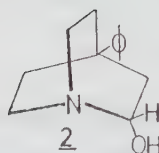
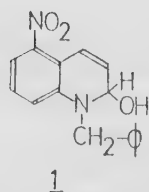
E i n f ü h r u n g

Auftreten von 1-Aminoalkoholen bei der nukleophilen Addition an Carbonylverbindungen

Die Eigenschaften der Carbonylverbindungen unterscheiden sich beträchtlich von den Eigenschaften von Verbindungen mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen.

Wegen der gegenüber dem Kohlenstoffatom größeren Elektronegativität des Sauerstoffatoms besitzt die Carbonylbindung ein permanentes Dipolmoment. Die Elektronendichte ist am Sauerstoffatom größer als am Kohlenstoffatom, das dadurch einem nukleophilen Angriff zugänglich wird. Dazu sind bei Aldehyden und Ketonen bereits schwach nukleophile Agentien wie Wasser oder Alkohole befähigt. Die Additionsprodukte-Hydrate, Hemiacetale und Acetale - stehen in rasch sich einstellenden Gleichgewichten mit den Edukten.

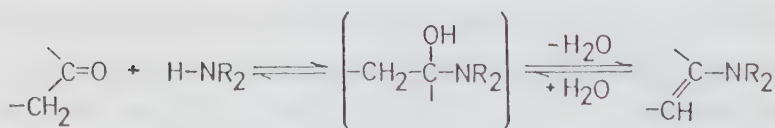
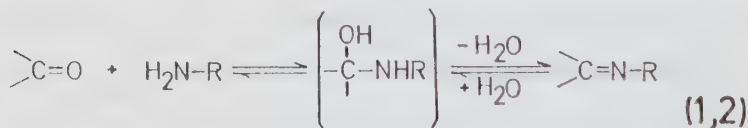
Analoge Verbindungen entstehen bei der Addition von Stickstoffnukleophilen an Aldehyde oder Ketone. Es bilden sich zunächst N,O-Halbacetale, die als 1-Aminoalkohole oder α -Carbinolamine zu bezeichnen sind. Solche Verbindungen, bei denen ein Sauerstoffatom und ein Stickstoffatom an einem Kohlenstoffatom gebunden sind, sind normalerweise nicht isolierbar¹⁾. Einige 1-Aminoalkohole konnten jedoch isoliert, beziehungsweise synthetisiert werden. Ihnen ist als Strukturelement gemeinsam, daß die Kohlenstoff-Stickstoffbindung Teil eines Ringsystems ist. Als Beispiele seien N-Benzyl-5-Nitrochinolin (1)²⁾ und 4-Phenyl-2-Chinnuklidinol (2)³⁾ angeführt.



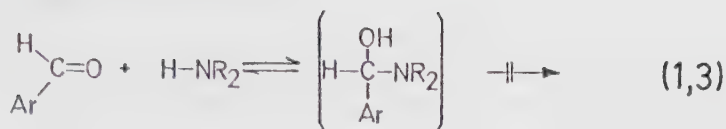
(1,1)

Auch natürlich vorkommende 1-Aminoalkohole, Alkaloide wie Streptomycin⁴⁾ oder Ajmalin⁵⁾ sind heterozyklische Verbindungen.

In fast allen Fällen aber wird beobachtet, daß 1-Aminoalkohole zu Eliminierungsreaktionen neigen. So wird bei Reaktionsgemischen aus primären Aminen und Aldehyden oder Ketonen das Imin, bei sekundären Aminen dagegen das Enamin⁶⁾ isoliert (vgl. Schema 1,2).



Bei der Reaktion von aromatischen Aldehyden mit sekundären Aminen stellt sich nur das Gleichgewicht zwischen den Ausgangsstoffen und dem 1-Aminoalkohol ein (Schema 1,3), da in β -Stellung kein Wasserstoffatom vorhanden ist und der 1-Aminoalkohol kein Enamin bilden kann.



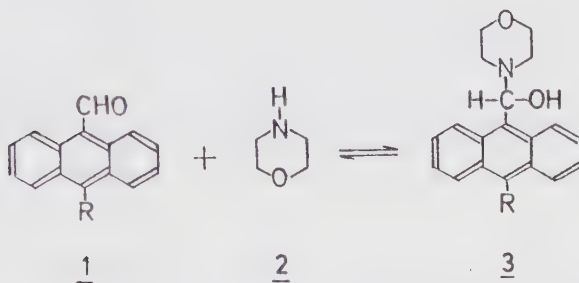
Die Bedeutung der 1-Aminoalkohole für die allgemein und spezifisch säurekatalysierte Bildung von Schiff'schen Basen und den verwandten Verbindungen wie Oximen, Semicabazonen und Hydrazonen wurde frühzeitig erkannt. Seit 1902 ⁷⁾ liegen eine Anzahl von Untersuchungen darüber vor ^{8,9,10)}. Ins Einzelne gehende Vorstellungen konnten jedoch längere Zeit nicht entwickelt werden. Die Reaktion erwies sich für konventionelle kinetische Methoden als zu schnell ¹¹⁾. Erst in jüngerer Zeit gelang es in einigen Fällen, durch Anwendung der Relaxationskinetik ^{12,13)} oder durch Verwendung sehr schwach nukleophiler Basen ¹⁴⁾, den Mechanismus der Bildung von 1-Aminoalkoholen in wässrigem Medium aufzuklären. Neben den Untersuchungen anderer Autoren ^{12,15,16)} sind besonders die experimentellen Arbeiten von Jencks und seinen Mitarbeitern ^{17,18,19,20,21)} hervorzuheben. Durch Zugrundelegung einer Vielzahl von Modellreaktionen ist eine breite strukturelle Variation sowohl soweit es die Carbonylkomponente betrifft als auch hinsichtlich der nukleophilen Komponente erreicht worden. In gleicher Weise wurde nahezu der gesamte zur Verfügung stehende pH-Bereich genutzt.

Das auffallendste Ergebnis dieses Materials ist, daß eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionswege beschritten werden. Strukturelle

Änderungen einer Komponente oder des Katalysators oder Änderungen des pH-Wertes können bereits zu Veränderungen des Reaktionsablaufes führen. Alle Mechanismen zeichnen sich durch das Auftreten von Zwischenprodukten aus. Diesen wird sehr häufig die Natur von Zwitterionen ²²⁾ zugeschrieben oder sie stellen Ionenpaare oder Wasserstoffbrückenkomplexe dar. Ihre Existenz wird durch strukturelle Komponenten der Reaktionspartner und durch Einflüsse des Reaktionsmediums bestimmt.

Problemstellung

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Aufklärung des Mechanismus der allgemein säurekatalysierten Bildung des 1-Aminoalkohols (3) aus verschiedenen 10-substituierten 9-Anthracencarbaldehyden (1) und Morpholin (2).



Dem zum Ablauf der Reaktion notwendigen Protonenübertragungsschritt gilt dabei besonderes Interesse. Es soll geklärt werden, ob eine intramolekulare Protonenübertragung ohne Lösungsmittelbeteiligung von Bedeutung ist. Die Beantwortung dieser Frage ist durch die Untersuchung in dem aprotisch polaren Lösungsmittel Acetonitril möglich. Darüber hinaus werden von einer Untersuchung in einem nichtwässrigen Lösungsmittel zusätzliche Aussagen über allgemeine Säurekatalyse erwartet.

Da sich das Gleichgewicht zwischen dem 1-Aminoalkohol und den Ausgangsprodukten zu schnell einstellt, um mit konventionellen kinetischen Methoden verfolgt werden zu können, sollen die Experimente mit Hilfe des Temperatursprungverfahrens durchgeführt werden.

Allgemeiner Teil

3. Mechanismen und Katalyse komplexer Reaktionen mit Carbonylverbindungen in Wasser

Bevor aber die eigenen Experimente und die sich aus ihnen ableitenden Ergebnissen beschrieben werden, ist eine weitergehende Diskussion der wichtigsten Reaktionsmechanismen bei Carbonyladditionsreaktionen erforderlich. Sie erfolgt im vorliegenden Kapitel, in dem auch entsprechende, durch kinetische Messungen gewonnene Befunde und einige grundsätzliche Aspekte der Säure-Base-Katalyse behandelt werden.

3.1. Analyse komplexer Reaktionen durch kinetische Messungen unter Bedingungen pseudoerster Ordnung - Spezifische und allgemeine Säure-Base-Katalyse

Reaktionen, bei denen die Reaktionskoordinate nur ein Maximum der potentiellen Energie aufweist - sogenannte Elementarreaktionen - treten in der Chemie nur selten auf.

In der Mehrzahl der Fälle, zu denen auch die Bildung der 1-Aminoalkohole zu zählen ist, läßt sich eine Bruttoreaktion in eine Folge von Elementarreaktionen zerlegen. Die Abfolge der Elementarreaktionen wird als Mechanismus der Reaktion bezeichnet. Sein Verständnis gründet sich wesentlich auf die Interpretation kinetischer Daten.

Ein allgemein anwendbares Verfahren, aus kinetischen Messungen Reaktionsmechanismen zu erschließen, gibt es nicht. Die Zeitgesetze für komplexe Reaktionen können komplizierte mehrparametrische Funktionen der Konzentrationen aller an der Reaktion beteiligten Spezies sein. Die Integration dieser Differentialgleichungen ist häufig nicht möglich.

Sie werden entwickelt, indem bereits weitgehende mechanistische Vorstellungen berücksichtigt werden, deren Verifizierung oder Falsifizierung durch Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen erfolgt.

Als sehr hilfreich hat sich ein Vorgehen erwiesen, das sich auf nicht so weitgehende Hypothesen stützt und das eng mit dem Begriff der "Bedingungen pseudoerster Ordnung" verknüpft ist.

Unter diesem Begriff ist zu verstehen, daß die Reaktionsbedingungen so vorgegeben werden, daß ein Reaktant - er wird als Substrat²³⁾ bezeichnet - in wesentlich geringerer Konzentration als alle anderen vorliegt.

Während der Zerfall oder die Bildung des Substrates im Verlauf der Reaktion mit Hilfe geeigneter physikalischer Methoden verfolgt werden kann, ändern sich die Konzentration der übrigen Reaktanten nicht meßbar. Das Zeitgesetz für diesen Fall entspricht dem für eine Reaktion erster Ordnung.

$$\frac{d[\text{Substrat}]}{dt} = \pm k_1 [\text{Substrat}] \quad (3,1)$$

Ein wesentlicher Unterschied ist zu berücksichtigen. Bei Elementarreaktionen erster Ordnung stellt die Geschwindigkeitskonstante einen Systemparameter dar, während bei Reaktionen von pseudoerster Ordnung die Geschwindigkeitskonstante k_1 nur für die vorgegebenen experimentellen Bedingungen Gültigkeit besitzt. k_1 ist also von weiteren, an der Reaktion beteiligten Komponenten (c_i) - die nicht unbedingt in der stöchiometrischen Gleichung enthalten sein müssen - und vom Mechanismus der Reaktion abhängig.

$$k_1 = k_1(c_i, \text{Mechanismus}) \quad (3,2)$$

Die Durchführung kinetischer Experimente unter Bedingungen pseudoerster Ordnung bringt zwar die Notwendigkeit mit sich, eine große Anzahl von Messungen vornehmen zu müssen, wobei alle Konzentrationen, die möglicherweise die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflussen können, variiert werden müssen, hat aber den Vorteil der einfachen Auswertbarkeit der einzelnen Experimente. Darüberhinaus ist weder die Kenntnis der Anfangskonzentration des Substrates erforderlich, noch muß der Proportionalitätsfaktor zwischen der Meßgröße und der Konzentration des Substrates bekannt sein. Ein Nachteil der Methode besteht in der hohen Empfindlichkeit der Meßergebnisse gegenüber Verunreinigungen der Überschußkomponente.

Die Praxis des beschriebenen Verfahrens soll anhand eines Beispiels verdeutlicht werden.

Ein Substrat S reagiert mit einer in hundert- oder tausendfachem Überschuß vorliegenden Komponente R zu Produkten, die näher nicht definiert zu werden brauchen.



Das Zeitgesetz lautet:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_2 [S][R] = k_1 [S] \quad (3,3)$$

Aus Gleichung (3,3) geht hervor, daß die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung, k_1 , linear von der Konzentration der Überschußkomponente R abhängt.

Daher ist die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung, k_2 , durch eine Meßreihe zu ermitteln, bei der die Konzentration der Komponente R variiert wird.

Mit der Bestimmung der Konstanten k_2 ist für dieses einfache Beispiel die experimentelle Aufgabe gelöst.

Es ist jedoch sinnvoll, einen Schritt weiter zu gehen und den im Zusammenhang mit den Carbonyladditionsreaktionen besonders interessierenden Fall der Säure-Base-Katalyse zu verfolgen.

Eine entsprechende zusätzliche Annahme soll lauten: Durch ein Experiment wurde festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Konzentration von R bei verschiedenen pH-Werten unterschiedlich ist.

Diese Beobachtung weist auf spezifische Säurekatalyse hin. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt in fast allen Fällen spezifischer Säurekatalyse proportional mit der Hydroniumionenkonzentration. Das Hydroniumion, die stärkste Säure im Lösungsmittel Wasser, ist der eigentlich wirksame Katalysator. Schwache Säuren sind nur in dem Maße von Bedeutung, in dem sie H_3O^+ - Ionen bilden. Die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung ist also:

$$k_1 = k_0 + k_1^H [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3,4)$$

Der Summand k_0 ist einem nicht säurekatalysierten Reaktionsweg zuzuordnen, der in manchen Fällen von Bedeutung ist. k_1^H ist die katalytische Konstante für die spezifische Säurekatalyse der betrachteten Reaktion.

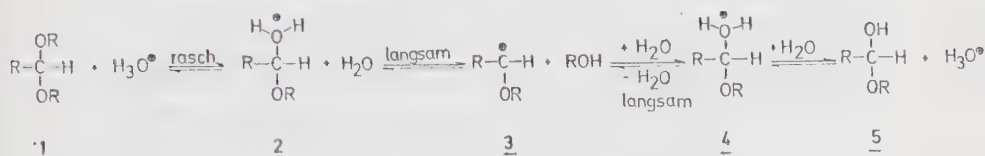
Bei spezifischer Basekatalyse werden analoge Verhältnisse vorgefunden. Die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung hängt statt von $[\text{H}_3\text{O}^+]$ von $[\text{OH}^-]$ ab.

Unter den spezifisch säurekatalysierten Reaktionen ist vor allem die Hydrolyse mancher Dialkylacetale zu Hemiacetalen zu nennen.

Der Zerfall von Benzaldehyd-Diäthylacetal, gemessen in Imidazolinchlorid/Imidazol-gepufferten Lösungen bei konstanter Ionenstärke²⁴⁾ wird durch

$$-\frac{d[\text{Acetal}]}{dt} = k[\text{Acetal}][\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3,5)$$

beschrieben. Diese Gesetzmäßigkeit wird nicht von der Konzentration des Puffers beeinflusst. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit folgendem Mechanismus:

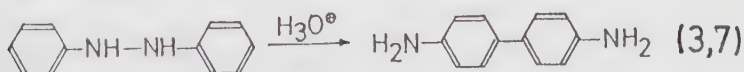


(3,6)

Durch rasche Reaktion des Acetals (1) mit H_3O^+ bildet sich die konjugierte Säure des Acetals (2), die im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in ein Carbokation (3) übergeht. Das Zwischenprodukt reagiert mit dem Lösungsmittel weiter zum Hemiacetal (5).

Schema (3,6) verdeutlicht, daß eine säurekatalysierte Reaktion immer die Übertragung eines Protons auf ein Substrat einschließt. Entsprechend ist eine basekatalysierte Reaktion durch die Übertragung eines Protons vom Substrat auf die katalysierende Base gekennzeichnet.

Am Rande sei vermerkt, daß die Proportionalität zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und der Hydroniumionenkonzentration nicht zwingend ist. Bei der spezifisch säurekatalysierten Benzidinumlagerung (3,7) steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Quadrat der Hydroniumionenkonzentration ²⁵⁾ infolge einer zweifachen Protonierung des Ausgangsprodukts vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Umlagerungsschritt.



Es gibt eine Reihe von säure- oder basekatalysierten Reaktionen, bei denen trotz konstanter Hydroniumionenkonzentration und konstanter Ionenstärke eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Änderung der Pufferkonzentration festgestellt wird.

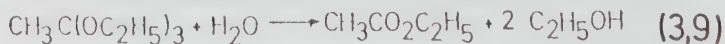
Spezifische Säure- oder Basekatalyse scheidet als ausschließliche Erklärung aus. Auch Salzeffekte können, da die Ionenstärke konstant ist, keine Rolle spielen. Vielmehr müssen eine oder beide Komponenten des Puffers katalytisch wirksam sein. Da eine Puffersubstanz aus einer (schwachen) Säure und einer Base im Sinne der Brönstedt-Lowry'schen Definition besteht, spricht man im vorliegenden Fall von allgemeiner Säure-Base-Katalyse.

Die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung, k_1 , hängt - in den meisten Fällen linear - von der Konzentration der sauren und basischen Spezies in der Lösung ab ²⁶⁾.

$$k_1 = \sum k_i^j c_i \quad (3,8)$$

Gleichung (3,8), nach der sich k_1 als Summe darstellen läßt, in der jeder Summand das Produkt aus der Konzentration einer Säure oder Base und der zugehörigen katalytischen Konstanten ist, wurde vielfach bestätigt.

Auf ein Beispiel, die von Brönstedt und Wynne-Jones ²⁷⁾ untersuchte Hydrolyse von Orthoestern wie dem Essigsäure-orthoäthylester, soll näher eingegangen werden.



Bei der Untersuchung der Reaktion (3,9) konnte die Verseifung des Essigsäureäthylesters unterdrückt werden. Seine Entstehung aus dem Zerfall des Orthoesters konnte so verfolgt und die Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung bestimmt werden. Base-Katalyse war auszuschließen, da k_1 in 0,1 n und 0,5 n Natriumhydroxydlösungen bei 20°C denselben Wert ($5,8 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$) besitzt.

Bei konstanter Ionenstärke (0,05 mol/l) wurde sodann k_1 in Gegenwart steigender Konzentrationen von m-Nitrophenol/Natrium-m-Nitrophenolat-Puffern gemessen. Die Meßergebnisse zeigen den proportionalen Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten mit der Konzentration des m-Nitrophenols bei konstantem pH-Wert.

Demnach geht die beobachtete Säurekatalyse teilweise auf m-Nitrophenol zurück. Achsenabschnitte und Steigungen der Geraden ändern sich, wenn die Pufferverhältnisse und damit der pH-Wert geändert werden.

Eine Auftragung der Achsenabschnitte gegen den pH-Wert führt wiederum zu einer linearen Beziehung mit einem kleinen, jedoch bestimmbaren Achsenabschnitt. Er beschreibt die Reaktion des Orthoesters mit dem Lösungsmittel, während aus der Steigung der Anteil der spezifischen Säurekatalyse zu entnehmen ist.

Die experimentellen Daten von Brönstedt und Wynne-Jones werden durch die Gleichung

$$k_1 = 10^{-7} [\text{H}_2\text{O}] + 2,1 \cdot 10^4 [\text{H}_3\text{O}^+] + 1,7 \cdot 10^{-3} [\text{m-Nitrophenol}] \quad (3,10)$$

(bei 20°C) befriedigend wiedergegeben.

3.2. Das Brönsted'sche Katalysengesetz

Auch am Beispiel des Zerfalls des Nitramids in Stickstoffmonoxid und Wasser läßt sich allgemeine Säure-Base-Katalyse gut beobachten²⁸⁾.



In verdünnten Lösungen starker Säuren verläuft die Zersetzung unbeeinflußt von Art und Konzentration der Säure. Brönsted und Petersen führten diese Beobachtung auf die Katalyse durch Wasser zurück und bestimmten die Konstante aus Messungen an Lösungen von HCl bei 15°C zu $k_0 = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol min.}$

Eine große Anzahl von Experimenten wurde in gepufferten Lösungen schwacher Carbonsäuren oder Anilinbasen vorgenommen. Bei jeder Meßreihe stieg die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit der Konzentration der basischen Pufferkomponente an. Diese Beobachtungen veranlaßten Brönsted, die klassische Theorie der Basenkatalyse um den Begriff der "allgemeinen Basenkatalyse" zu erweitern. Für eine gegebene Base B wurde gefunden, daß die Gleichung

$$k = k_0 + k_B [\text{B}] \quad (3,11)$$

erfüllt ist. k_B ist die katalytische Konstante der Base. Die Variation der Säurenstärke führte Brönsted und Petersen zu einer wichtigen Schlußfolgerung: "Je stärker die Säure, um so schwächer ist die katalytische Wirkung des Anions. Die wichtige quantitative Beziehung, die zwischen Katalyse und Dissoziationskonstante abgeleitet werden kann, ist (...), daß trotz der großen Verschiedenheit

in der Stärke der (...) Säuren - sie ändern sich von Propionsäure zu Dichloressigsäure im Verhältnis 1:4000 - die entsprechende Änderung der Katalysenkonstante doch ganz gesetzmäßig geregelt ist, wie die Konstanz des (...) Produktes der Katalysenkonstante und der 0,83 ten Potenz der Dissoziationskonstante erweist. Die Beziehung

$$k_1 K^{0,83} = 6,2 \cdot 10^{-5}$$

scheint mit bedeutender Genauigkeit erfüllt zu sein.²⁷⁾

Eine allgemeine Beschreibung des Zusammenhanges zwischen der Dissoziationskonstanten einer Säure und der katalytischen Konstanz der konjugierten Base ist:

$$k_B = G_B \left(\frac{1}{K}\right)^\beta \quad (3,12)$$

Bei allgemeiner Säurekatalyse gilt entsprechend

$$k_A = G_A K^\alpha \quad (3,13)$$

(3,12) und (3,13) sind Formulierungen des Brönsted'schen Katalysengesetzes.

k_B ist die katalytische Konstante bei allgemeiner Basekatalyse; k_A gilt für allgemeine Säurekatalyse. Die Größen G_B und β , beziehungsweise G_A und α sind Konstanten für eine bestimmte allgemein säure- oder basekatalysierte Reaktion. K ist die Dissoziationskonstante der Säure. Für die als Brönsted -Koeffizienten bezeichneten Größen α und β findet man meist Zahlenwerte zwischen 0 und 1.

Das Brönsted'sche Katalysengesetz ist zu den linearen freien Energiebeziehungen zu zählen, da es einen proportionalen Zusammenhang einer kinetischen Größe mit der freien Standardreaktionsenthalpie einer Bezugsreaktion herstellt. Theoretische Aspekte des Gesetzes werden

in der Literatur ausführlich diskutiert²⁹⁾. Im vorliegenden Zusammenhang ist die Beschränkung auf grundsätzliche und praktische Gesichtspunkte angebracht.

Die Bestimmung von α beziehungsweise β und G_A beziehungsweise G_B erfolgt durch Auftragung von $\log k_A$ oder $\log k_B$ gegen den pK-Wert der Säure gemäß den Gleichungen (3,14) und (3,15).

$$\log k_B = \log G_B + \beta \text{ pK} \quad (3,14)$$

$$\log k_A = \log G_A - \alpha \text{ pK} \quad (3,15)$$

In beiden Fällen sollte man Geraden erhalten, deren Parameter die gesuchten Größen darstellen.

In der Regel werden jedoch systematische Abweichungen von der Linearität beobachtet.

Bei basekatalysierten Reaktionen ändert sich der Brönsted-Koeffizient β von $\beta = 1$ zu $\beta = 0$, wenn die Stärke der Base zunimmt. In analoger Weise verhält sich α bei säurekatalysierten Reaktionen und zunehmender Säurestärke.

Dieses Verhalten ist zu erklären, wenn der Frage nachgegangen wird, in welcher Weise sich die Protonenübertragung vollzieht.

Zu diesem Zweck sei der direkte Protonenaustausch zwischen den "normalen"^{a)} Säuren XH und Base Y betrachtet.

a) Normale Säuren und Basen sind nach Eigen und Kruse solche, die folgende Bedingung erfüllen: 30)
In wässrigen Lösungen ist die Protonenübertragung zwischen Sauerstoff- und Stickstoffatomen diffusionskontrolliert in der thermodynamisch bevorzugten Richtung. 10).



Wenn angenommen wird, durch die Schreibweise von (3,16) sei die thermodynamisch bevorzugte Richtung ausgedrückt, verläuft die Übertragung des Protons von der Säure XH auf die Base Y diffusionskontrolliert.

Die Übertragungsgeschwindigkeit ändert sich nicht, wenn Y durch eine stärkere Base Y' ersetzt wird. Die Geschwindigkeitskonstante der Übertragung beträgt in jedem Fall etwa 10^{10} l/mol sec. Der zugehörige Brönsted-Koeffizient ist $\alpha = 0$.

Für die Rückreaktion ist dagegen β größer als Null. Die Geschwindigkeitskonstante der Übertragung von YH auf X ist um den Faktor $10^{\Delta pK}$ (ΔpK Differenz der pK-Werte des Säure-Base-Paares) geringer als die der Hinreaktion. Vergrößerung von ΔpK durch Ersetzen von Y durch Y' führt demnach zu weiterer Verringerung der Geschwindigkeit.

Zwischen α und β besteht also der Zusammenhang:

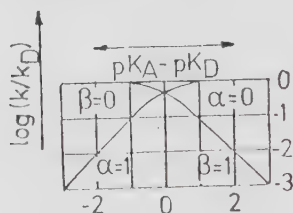
$$\alpha = 1 - \beta \quad (3,17)$$

Ist XH eine Säure von gleicher Stärke wie YH, hat das Proton eine 50%-ige Wahrscheinlichkeit, bei einer Begegnung von XH und Y übertragen zu werden. Es gilt daher

$$\alpha = \beta = 0,5 \quad (3,18)$$

Diese auf Eigen³¹⁾ zurückgehenden Überlegungen führen zu einem Bild des Brönsted'schen Katalysengesetzes, wie es in Abbildung 1 wiedergegeben ist. Unter dem Begriff "Eigen-Plot" hat diese Darstellung Eingang in die Literatur gefunden.

Abbildung 1: Schematisierte Darstellung von $\log k$ als Funktion von ΔpK für OH-Säuren ³²⁾



Ordinate: $\log (k/k_{\max})$

Abszisse: $pK_{\text{Akzeptor}} - pK_{\text{Donor}}$

Seit der Entwicklung experimenteller Methoden zur Messung schneller Reaktionen konnte der Eigen-Plot sowohl bei direkter Protonenübertragung ³⁰⁾ als auch bei allgemein säure-base-katalysierten komplexen Reaktionen ³³⁾ bestätigt werden.

Durch Anwendung von Gleichung (3,18) ist dem Brönsted'schen Katalysengesetz eine interessante Anwendungsmöglichkeit eröffnet worden. Durch Ermittlung des pK -Wertes, bei dem der Brönsted-Koeffizient 0,5 beträgt, ist die Säure- oder Basestärke kurzlebiger, nichtisolierbarer Zwischenprodukte bestimmbar.

3.3. Einige Methoden zum Nachweis von Zwischenprodukten.

Die Existenz von Zwischenprodukten, deren Lebensdauer für Nachweise chemischer oder physikalischer Art zu kurz sind, durch kinetische Messungen zu erschließen, stellt ein wichtiges Problem bei der Aufklärung der Mechanismen der Carbonyladditionsreaktionen dar. Ein möglicher Weg dazu besteht in der Veränderung der Reaktionsbedingungen oder der strukturellen Parameter, um zu erreichen, daß Bereiche sichtbar werden, in denen unterschiedliche Zeitgesetze Gültigkeit besitzen.

Dieser Weg wurde von Jencks und Mitarbeitern vorzugsweise eingeschlagen. Die Parameter, die zu diesem Zweck bei den Experimenten variiert wurden, sind pH-Wert, Pufferkonzentration und strukturelle Variation der Reaktanten.

Einige Fälle seien nachstehend beschrieben.

a) pH-Profilkurven

Der lineare Zusammenhang der Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster oder zweiter Ordnung mit dem pH-Wert bei der spezifischen Säure-Base-Katalyse ist bei komplexen Reaktionen häufig nur in begrenzten pH-Bereichen erfüllt.

Zum Beispiel kann beobachtet werden, daß die Geschwindigkeitskonstante mit abnehmender Hydroniumionenkonzentration zunächst linear ansteigt, ein ausgeprägtes Maximum durchläuft und danach linear abfällt. Auch der umgekehrte Fall einer zunächst abfallenden und

nach einem Minimum wieder ansteigenden Kurve wird beobachtet. Manchmal sind die Zusammenhänge nicht so stark ausgeprägt. Die Gerade der spezifischen Säure-Base-Katalyse wird ohne Änderung der Anfangsrichtung nur um eine oder zwei pH-Einheiten parallel verschoben. Zwischen beiden linearen Ästen gibt es einen Übergangsbereich, der sich durch einen Wendepunkt auszeichnet.

Diese Abhängigkeiten wurden mit dem Begriff "pH-Profilkurven" von Reaktionen belegt.

In Abbildung 2 sind zwei typische Fälle wiedergegeben.

Abbildung 2: Typische pH-Profilkurven

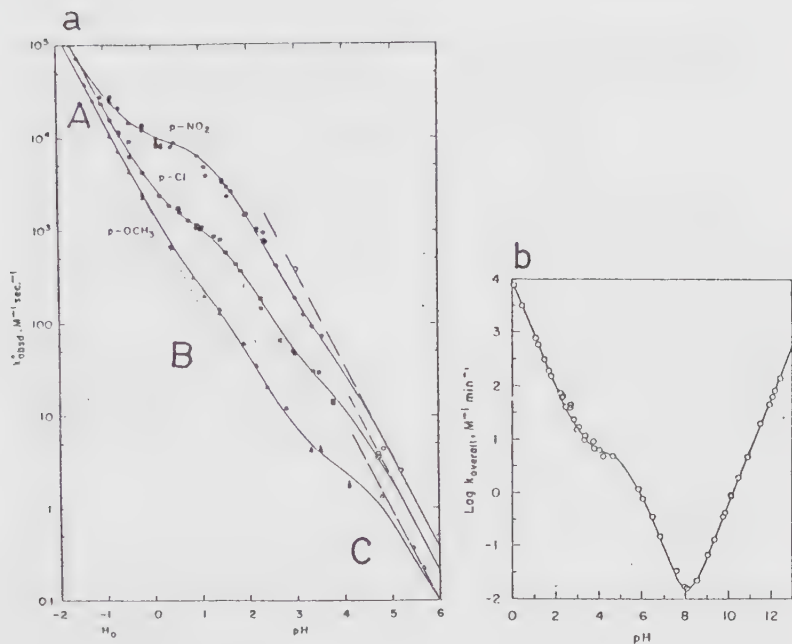


Fig. 1 aus 35):

a) Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Addition von O-Methoxyamin an p-Chlorbenzaldehyd, p-Nitrobenzaldehyd und p-Methoxybenzaldehyd bei 25°C.

Fig. 2 aus 34):

b) Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Thiosemicarbazonbildung aus Thiosemicarbazid und p-Chlorbenzaldehyd bei 25°C und Ionenstärke 1,0 mol/l.

Zur Bedeutung von A, B und C vgl. Text

Die Zahlenwerte für die Geschwindigkeitskonstanten stellen extrapolierte Werte für die Pufferkonzentration 0 mol/l dar und wurden aus Geschwindigkeitskonstanten pseudoerster Ordnung durch Korrektur mit der Konzentration der freien Base erhalten.

Als Ursache für dieses Verhalten sind Änderungen im Mechanismus oder Änderungen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei gleicher Abfolge der Elementarschritte anzusehen, was die Existenz von Zwischenprodukten bedingt.

Ein interessantes Beispiel stellt die Untersuchung der Iminbildung aus Methoxyamin und substituierten Benzaldehyden durch Rosenberg, Silver, Sayer und Jencks³⁵⁾ dar. Die pH-Profilkurven für p-Nitrobenzaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd und p-Methoxybenzaldehyd, die in Abbildung 2a wiedergegeben sind, weisen drei Bereiche A, B und C auf, in denen der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten dem pH-Wert umgekehrt proportional ist.

Der Übergang von B nach C wird wegen des mit älteren Arbeiten³⁶⁾ übereinstimmenden pH-Bereichs mit der Änderung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von der Bildung des 1-Aminoalkohols zur Bildung des Imins gedeutet.

Der Wendepunkt zwischen A und B verdeutlicht, daß in gepufferten wässrigen Systemen unter den herrschenden Bedingungen auch die Bildung des 1-Aminoalkohols ein mehrstufiger Prozess ist. Ohne auf die weiteren Hinweise, die sich aus Struktur-Reaktivitätsbeziehungen oder der Brönsted-Beziehung ableiten, weiter einzugehen, sei die Deutung dieses Überganges ausgeführt.

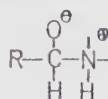
Jenseits von $\text{pH} = 0$ (Bereich A in Abb. 2a) ist die Bildung von I^+



(3,19)

I^+

der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Im mittleren Bereich B ist das Abfangen des Zwitterions $T^{\pm}$ durch Übertragung eines Protons geschwindigkeitsbestimmend.



(3,20)

$T^{\pm}$

b) Nichtlineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Pufferkonzentration.

Ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung und der Pufferkonzentration bedingt zwei aufeinanderfolgende Reaktionsschritte mit unterschiedlichen Zeitgesetzen. Zur Erklärung muß angeführt werden, daß ein Zwischenprodukt existiert, das sich einerseits in das Produkt umwandelt, andererseits in die Ausgangsprodukte zerfällt.

Wenn eine dieser Teilreaktionen allgemein säure-base-katalysiert ist und bei geringen Pufferkonzentrationen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, bei größeren Konzentrationen des Puffers aber rasch gegenüber der nichtkatalysierbaren Teilreaktion verläuft, wird insgesamt eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten beobachtet, wie sie für das Beispiel der Semicarbazonbildung des Acetophenons mit Propionsäure und Ameisensäure als Katalysatoren (bei 25°C, pH=4,10) wiedergegeben ist³⁷⁾.

Abbildung 3

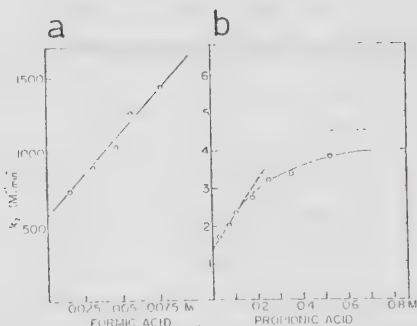


Fig. 2 aus 37)

- (a) Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung für die p-Nitrobenzaldehyd-Semicarbazonbildung als Funktion der Ameisensäurekonzentration bei 25°C und pH 3,27.
- (b) Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung für die Acetophenon-Semicarbazonbildung als Funktion der Propionsäurekonzentration bei 25°C bei pH 4,10. Die waagrecht gestrichelte Linie gibt die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung der Carbinolamindehydrierung an.

Abbildung 3a zeigt den Normalfall des linearen Zusammenhangs und der Geschwindigkeitskonstanten mit der Pufferkonzentration. Bei der Acetophenon-Semicarbazonbildung (Abbildung 3b) liegt dagegen ein komplizierterer Fall vor. Die Proportionalität der Geschwindigkeitskonstanten mit der Konzentration der Propionsäure ist nur bei geringen Konzentrationen erfüllt. In 0,2-molaren Lösungen liegt der Ordinatenwert bereits deutlich unterhalb der Geraden. Er nähert sich bei 0,8 mol/l einem Grenzwert.

Während bei der p-Nitrobenzaldehyd-Semicarbazonbildung ein Zwischenprodukt weder bestätigt noch ausgeschlossen werden kann, kann bei der Reaktion des Acetophenons mit Semicarbazid der konvexe Kurvenverlauf

nicht mit allgemeiner Säurekatalyse allein erklärt werden.

Es ist vielmehr notwendig, ein Zwischenprodukt anzunehmen, wodurch der Ablauf der Reaktion in zwei aufeinanderfolgenden Teilreaktionen zwingend ist. Die Änderung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt kann sich dann in der dargelegten Weise vollziehen.

c) Nichtlineare Struktur-Reaktivitätsbeziehungen

Eine mit Vorbehalt anzuwendende Methode, Zwischenprodukte nachzuweisen, besteht in der Anwendung von Struktur-Reaktivitätsbeziehungen vom Typ der Hammettgleichung.

Die Nichtlinearität einer Hammettgleichung ermöglicht mindestens zwei Interpretationen.

Zum einen kann sie tatsächlich einen mehrstufigen Reaktionsablauf mit Änderung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt verdeutlichen, zum anderen kann auch der Fall einer kontinuierlichen Änderung des Übergangszustandes einer einstufigen Reaktion bei Änderung der Struktur eines Reaktanten vorliegen. Analog dazu ist die Beobachtung einer linearen Hammettgleichung kein Beweis für einen einstufigen Prozess.

Wenn sich die Argumentation für einen Reaktionsmechanismus mit Zwischenprodukt auf eine experimentelle Untersuchung dieser Art gründet, sind zusätzliche Informationen notwendig.

Zum Beispiel haben Anderson und Jencks³⁸⁾ durch zusätzliche Variation des pH-Wertes die Existenz eines 1-Aminoalkohol-Zwischenproduktes bei der Semicarbazonbildung zeigen können (Abb. 4).

Abbildung 4 Beispiele für lineare und nichtlineare Hammett-
Beziehungen bei der Semicarbazonbildung

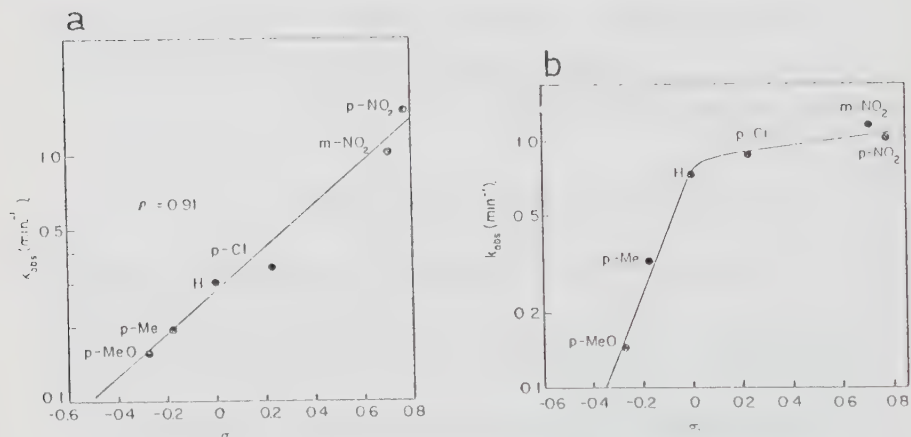


Abb. 3 und Abb. 4 aus³⁸⁾.

- a) lineare Hammettbeziehung für die Semicarbazonbildung bei
pH = 1,75
- b) nichtlineare Hammettbeziehung für die Semicarbazonbildung.
bei pH = 3,9.

Während bei pH = 1,75 eine lineare Hammettbeziehung mit $\rho = 0,91$ erfüllt ist, wird bei pH = 3,9 ein scharfer Übergang zwischen zwei linearen Ästen bei $\sigma = 0$ gefunden.

Dieser pH-Wert entspricht dem Bereich, bei dem vergleichbare Systeme Übergänge im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zeigen³⁶⁾. Im vorliegenden Fall wird durch Ersetzen des Benzaldehyds durch einen substituierten Benzaldehyd mit, zum Beispiel, Substituenten von positivem σ -Wert, erreicht, daß der Angriff des Semicarbazids beschleunigt und der Zerfall des 1-Aminoalkohols zum Semicarbazon geschwindigkeitsbestimmend wird.

3.4. Abfangen von Zwischenprodukten

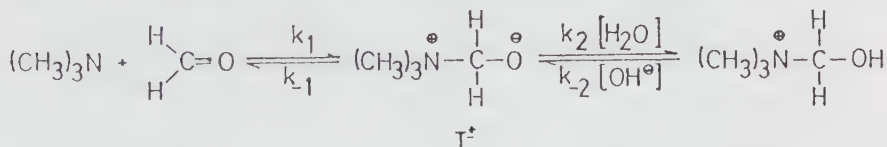
Die Betrachtung der wichtigsten Mechanismen, die bei der Addition von Nukleophilen an Carbonylverbindungen auftreten können, soll vom Standpunkt eines Zwischenproduktes aus erfolgen und einige Einflüsse beschreiben, die seine Umsetzung zum Reaktionsprodukt ermöglichen. Dabei wird dem Fall, bei dem das Zwitterion ($T^\pm$) das Zwischenprodukt darstellt, besondere Bedeutung beigemessen¹⁹⁾.

Bestimmend für den Reaktionsablauf ist die Lebensdauer dieser thermodynamisch instabilen Moleküle. Sie hängt wesentlich von den Ausgangsprodukten ab.

Die Beobachtbarkeit von allgemeiner oder spezifischer Säuren- oder Basekatalyse steht im engen Zusammenhang mit der Möglichkeit des Katalysators, einen Begegnungskomplex mit dem Zwischenprodukt zu bilden.

Während bei zu geringer Lebensdauer eine Komplexbildung nicht möglich ist, erfolgt bei allzu großer Stabilität Reaktion mit dem Lösungsmittel. In beiden Fällen wird keine Katalyse durch den Puffer (also allgemeine Säure- oder Basekatalyse) beobachtet.

Als Beispiel für den zweiten Fall sei die Reaktion des Formaldehyds mit Triäthylamin angeführt, die von Hine und Kokesch¹⁵⁾ untersucht wurde.



(3,21)

Beide Ausgangskomponenten stellen verhältnismäßig reaktive Vertreter ihrer Substanzklasse dar. Die Zerfallsgeschwindigkeit des $T^{\ddagger}$ wird durch $k_{-1} = 3,4 \cdot 10^3$ l/mol sec beschrieben. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit dem Lösungsmittel ist $k_2 = 4 \cdot 10^5$ sec⁻¹. Diese Zahlen zeigen, daß jedes gebildete Molekül $T^{\ddagger}$ -Molekül mit dem Lösungsmittel zum Produkt reagieren kann, bevor es in Ausgangsprodukte zerfällt oder bevor es mit anderen Protonendonatoren reagieren kann. Pufferkatalyse wird daher nicht beobachtet.

Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit von intramolekularer Protonenübertragung ("Proton Switch Mechanismus"), der eine Geschwindigkeitskonstante von $k_s = 10^6$ bis 10^8 l/mol sec^{12,39)} zugeschrieben wird und die daher auch für kurzlebige Zwischenprodukte in Betracht gezogen werden muß.

Da jedoch dieser Reaktionsweg in allen Fällen neben anderen Mechanismen beobachtet wird, ist seine Erfassung schwierig.

Rosenberg und Mitarbeiter³⁵⁾ erschlossen ihn zum Beispiel bei der O-Methyloximibildung mit substituierten Benzaldehyden aus der Substituentenempfindlichkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei pH 2 und der Abweichung des H_3O^+ von dem im übrigen gut erfüllten Brönsted'schen Katalysengesetzes vom Eigen Typ mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $k_s = 5 \cdot 10^6$ l/mol sec für die thermodynamisch bevorzugte Richtung.

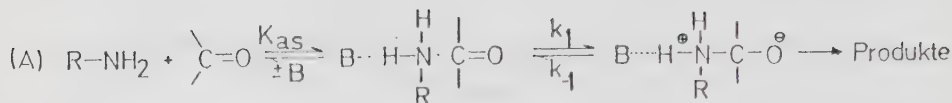
Die Geschwindigkeit des Zerfalls des $T^{\ddagger}$, das aus Methoxyamin und p-Chlorbenzaldehyd gebildet wird, wird mit $k_{-1} = 3 \cdot 10^8$ sec⁻¹³⁵⁾ angegeben. Dieser Zahlenwert liegt deutlich über dem für den Proton-Switch-Mechanismus und für die Reaktionen mit dem Lösungsmittel erwarteten. Daher ist zum Abfangen des Zwischenproduktes die Zugabe

einer Säure erforderlich, die mit einer Geschwindigkeit reagiert, deren Konstante deutlich größer als k_{-1} ist. Bei Anwendung des Brönsted'schen Katalysengesetzes auf eine Reihe von Katalysoren erhält man die typische "Eigen-Kurve" mit der Änderung des Koeffizienten von $\alpha = 1$ bis $\alpha = 0$ mit zunehmender Säurestärke.

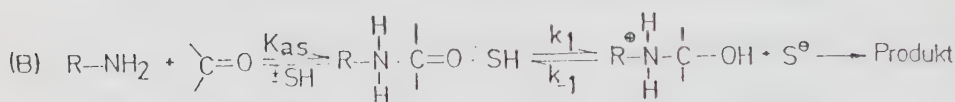
Ein Mechanismus dieser Art wird sehr häufig beobachtet. Er tritt zum Beispiel auch bei der Bildung des 1-Aminoalkohols aus Pyridin-4-Aldehyd und Piperazin, beziehungsweise Sarkosin^{12,13)} auf.

Bei weiterer Verminderung der Stabilität des Zwischenprodukts erfolgt sein Zerfall rascher als seine Begegnung mit dem Katalysatormolekül. Wird dennoch die Entstehung eines Produktes registriert, ist der Reaktionsablauf nur bei gleichzeitiger Anwesenheit des Katalysators während der Bildung des Zwischenproduktes zu erklären. Dieser Mechanismus wird anschaulich als "Präassoziations- " oder "Spectator-Mechanismus" ¹⁹⁾ bezeichnet. Er setzt die Bildung eines Komplexes aus Katalysator und Reaktant voraus, deren Möglichkeiten durch Schema (3,22) aufgezeigt werden ^{a)}.

a) Die Struktur dieses Komplexes ist durch eine gemeinsame Solvathülle, die Katalysator und Reaktanten umgibt, bestimmt. Er stellt also einen "Encounter-Komplex" dar. Innerhalb eines Encounter-Komplexes laufen chemische Elementarreaktionen nach den Prinzipien der Stoßtheorie ab ⁴⁰⁾.



(3,22)

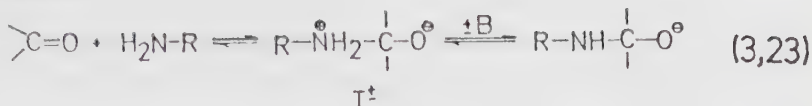


Der Fall (A) stellt den basekatalysierten, der Fall (B) den säurekatalysierten Fall, der sich durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der allgemeinen Säure und der Carbonylkomponente auszeichnet, dar.

Die Beobachtungen, die zur Unterscheidung dieses Mechanismus von einem Mechanismus mit geschwindigkeitsbestimmendem Abfangen eines Zwischenproduktes führen können, sollen am Beispiel der allgemein basekatalysierten Bildung von 2-Methyl-3-Thiosemicarbazonen, die von Sayer und Jencks⁴¹⁾ untersucht wurde, dargelegt werden.

Die Auswertung des Brönsted'schen Katalysengesetzes führt zu der erwarteten "Eigenkurve" mit einem nicht sehr ausgeprägten Übergang von $\beta = 1$ zu $\beta = 0$ um $pK = 6$.

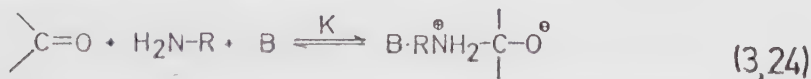
Demnach ist bei Vorliegen eines Mechanismus mit geschwindigkeitsbestimmendem Abfangen eines Zwischenproduktes durch Protonenübertragung von T^+ auf die Base (Gleichung 3,23), diesem ein pK -Wert von etwa 6 zuzuordnen.



Abschätzungen unter Verwendung von Ergebnissen aus analogen Untersuchungen⁴²⁾ führen jedoch zu dem Ergebnis, daß $\text{T}^\ddagger$ eine wesentlich schwächere Base darstellt. Ihr pK-Wert sollte bei 3,2 liegen.

Diese Diskrepanz ist nach Sayer und Jencks ausreichend, um einen Mechanismus mit Protonenübertragung nach Bildung von $\text{T}^\ddagger$ auszuschießen.

Die Autoren führen dagegen als Hypothese die Vorstellung ein, die Ausbildung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung erfolge innerhalb einer Solvathülle bei Anwesenheit der Base. Da Prozesse der Diffusion des Katalysators zum Substrat entfallen, ist die Geschwindigkeitskonstante, mit der die Protonenübertragung sich vollzieht, größer als die für Protonenübertragungsreaktionen normaler Säuren ermittelte⁴³⁾ von $k = 1 - 5 \cdot 10^{10} \text{ l/mol sec}$. Sayer und Jencks nehmen an, die Übertragung verlaufe mit der Konstanten von $k = 5 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$. Für das Gleichgewicht (2,24) berechnet sich eine Gleichgewichtskonstante von $6 \cdot 10^{-13} \text{ l}^2/\text{mol}^2$.



Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante ist $k \cdot K$. Der Zahlenwert von 0,3 für dieses Produkt steht in guter Übereinstimmung mit der für die sehr starke Base Chinnuklidin bestimmten katalytischen Konstanten von $k^{\text{GB}} = (0,33 \pm 0,03) \text{ sec}^{-1}$.

Eine Folge der größeren Geschwindigkeit der Protonenübertragung ist, daß der Übergang von $\beta = 1$ zu $\beta = 0$ beim Brönsted'schen Katalysengesetz bei pK-Werten erfolgt, die oberhalb der pK-Wertes des Zwischenproduktes $T^{\pm}$ liegen (Abbildung 5).

Abbildung 5 Brönstedt-Darstellung für den basekatalysierten Präassoziationsmechanismus im Vergleich zu dem Mechanismus, der durch ein Abfangen des Zwischenproduktes charakterisiert ist.

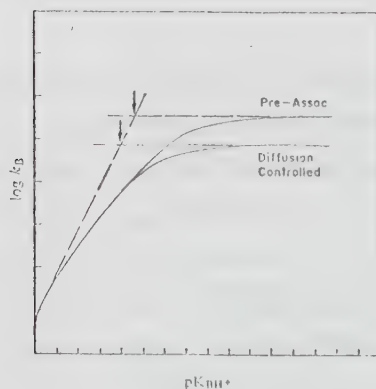
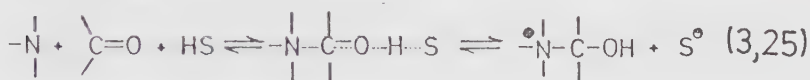


Fig. 1 aus¹⁹⁾

Auch Abrams und Kallen¹⁶⁾ fanden bei ihren Untersuchungen der Bildung des Carbinolamins aus Formaldehyd und einer Reihe substituierter Anilinderivate einen für den Mechanismus typischen Verlauf des Brönsted'schen Katalysengesetzes mit einem Grenzwert, der jenseits der durch Diffusion gegebenen Grenze liegt bei einem erwarteten Brönsted-Koeffizienten von $\beta = 0$.

Sayer und Jencks⁴¹⁾ beobachteten bei der 2-Methyl-3-Thiosemicarbazonbildung überdies allgemeine Säurekatalyse mit einem von Null deutlich verschiedenen Brönsted-Koeffizienten von $\alpha = 0,2$ und katalytischen Konstanten, die um eine Größenordnung größer als die für die Basekatalyse ermittelten sind.

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Annahme einer Wechselwirkung des Katalysators mit den Reaktanten und seiner Beteiligung am Übergangszustand des Reaktionsschrittes, der durch Ausbildung der Kohlenstoff-Stickstoffverbindung gekennzeichnet ist (Schema 3,25).

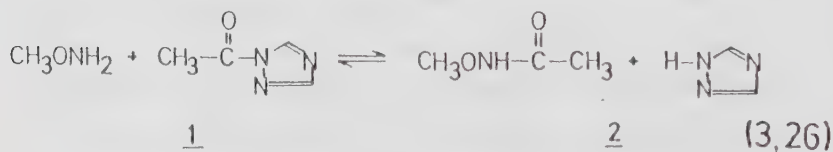


Der Mechanismus der Bildung von 2-Methyl-3-Thiosemicarbazonen steht im Übergangsbereich zwischen den Mechanismen, die durch das Abfangen des Zwischenproduktes charakterisiert sind und konzertierten Reaktionswegen, bei denen nicht mehr von diskreten Zwischenprodukten gesprochen werden kann (Als Grenze zwischen Zwischenprodukt und Übergangszustand sei die Schwindungsfrequenz von 10^{13} bis 10^{14} sec^{-1} angegeben¹⁷⁾).

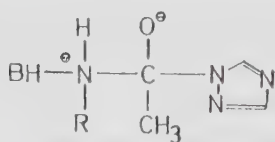
Konzertierte Reaktionsabläufe sind nur in seltenen, ausgesuchten Fällen zu erwarten.

Bei einer Reaktion einer Carbonylkomponente mit stark elektronegativem Rest, der eine gute Abgangsgruppe darstellen soll, und einem schwachen Nukleophil kann dieser Fall gegeben sein. Die Bedingungen

für einen konzertierten Reaktionsablauf werden von der Reaktion erfüllt, die in der Aminolyse des 1-Acetyl-1,2,4-Triazols durch Methoxyamin besteht. Sie wurde von Fox und Jencks untersucht ⁴⁴⁾.



Triazol stellt ein verhältnismäßig stabiles Endprodukt dar. Das N-Methoxy-Acetamid ist resonanzstabilisiert. Der konzertierte



3

Reaktionsschritt bei schwach sauren Katalysatoren ist daher der Zerfall des Komplexes (3), der aus der Säure und dem T^+ gebildet wird.

Ein systematischer Überblick über die dargelegten Mechanismen wurde von Jencks ¹⁹⁾ gegeben und in einem Schema zusammengefaßt, das nachstehend wiedergegeben ist.

Abbildung 6 Schematische Übersicht über die Mechanismen bei der Addition von Stickstoffnukleophilen an eine Carbonylgruppe

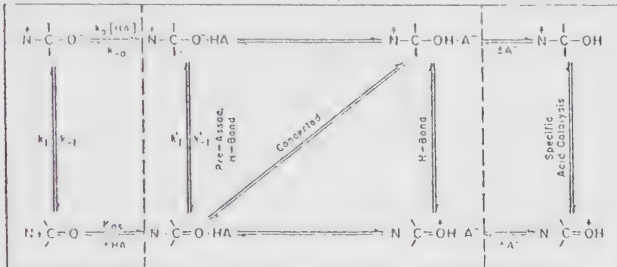


Fig. 3 aus¹⁹⁾

Die Mechanismen sind in Form eines Potentialhyperflächendiagrammes, bei dem die Linien gleicher potentieller Energie weggelassen wurden, gezeichnet.

Die gestrichelten Linien stellen Energiebarrieren für Assoziationen und Diffusionsprozesse dar.

Es unterscheidet zwischen Schritten mit freier Aktivierungsenthalpie bei Assoziations- und Diffusionsprozessen, die sich aus der Reorientierung des Lösungsmittels während des Diffusionsvorganges ergeben und solchen, die unter Erhaltung der Lösungsumgebung ablaufen.

3.5. Mechanismen bei der Bildung von 1-Aminoalkoholen

Die mechanistische Vielfalt, die für die Carbonyladditionsreaktionen allgemein erläutert wurde, wird auch bei der Bildung von 1-Aminoalkoholen erwartet und durch die seit 1973 erschienen wesentlichen Arbeiten bestätigt.

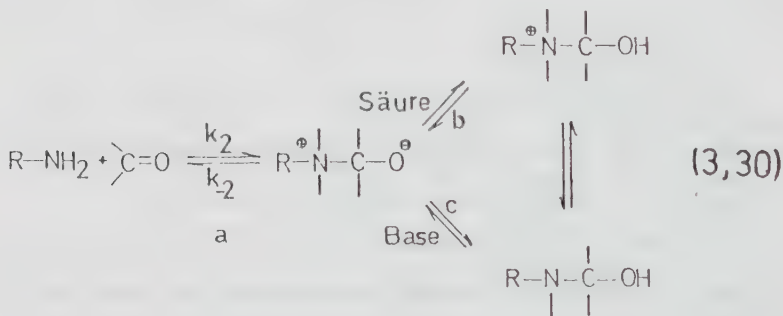
Tabelle 1: Übersicht über mechanistische Untersuchungen der Bildung von 1-Aminoalkoholen

Literaturangaben (Erscheinungsjahr)	12 (1973)	13 (1974)	14 (1974)	16 (1976)
Carbonylkomponente	Pyridin-4-Aldehyd	Pyridin-4-Aldehyd	p-subst. Benzaldehyde R = Cl, NO ₂ , R = OCH ₃	Formaldehyd
Nukleophil	Piperazin	Sarkosin	Derivate des Hydrazins, Semicarbazids, Hydroxylamins	Anilinderivate
Bedingungen	T-Sprung in Wasser bei pH 5,8-8,0	T-Sprung in Wasser b. pH 9,4-10,65	konv.Kinetik 25°C Ionenstärke 1,0 pH 0-7	konv.Kinetik Stopped-flow Kinetik Ionenstärke 1,0
Katalyse	allgemeine Säure- und allgemeine Basekatalyse		allgemeine Säurekatalyse	allgemeine und spezifische Basekatalyse allgemeine Säurekatalyse
Mechanismen	geschwindigkeitsbestimmen- des Abfangen des T ⁺		geschw.best. Abfangen u. Bildung des Zwischenprod. neben konzert. Reaktionsablauf "Proton-Switch" (19)	"Spectator" (19) oder konzert. Reaktionsablauf bei  "Proton-Switch" (19)

Der mehrstufige Reaktionsweg ist nicht einheitlich. In Abhängigkeit vom pH-Wert werden verschiedene Reaktionsschritte als geschwindigkeitsbestimmend erkannt.

So wurde bei pH = 2 durch einen Wendepunkt in der pH-Profilkurve eine Änderung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt festgestellt und als Übergang von der geschwindigkeitsbestimmenden Bildung des T^+ (a) zur diffusionskontrollierten geschwindigkeitsbestimmenden Protonenübertragung (b) gedeutet.

Ein pH-unabhängiger Anteil der pH-Profilkurve bei pH = 4,5 weist auf den hier bevorzugten "Proton-Switch-Mechanismus" hin (c). Dieser Reaktionsablauf steht in Übereinstimmung mit dem folgenden Schema (3,30).



4. Relaxationsverfahren als Methoden zur Untersuchung der Kinetik schnell ablaufender Reaktionen in Lösungen^{45,46,47,48,49)}

Während der letzten 25 Jahre wurden experimentelle Methoden entwickelt, die die Untersuchung sehr schneller, in Bruchteilen einer Sekunde ablaufender chemischer Reaktionen in Lösungen ermöglichen. Neben Techniken wie den Strömungsverfahren⁵⁰⁾, der Fluoreszenzlöschung⁵¹⁾, der kernmagnetischen Resonanz⁵²⁾, der Blitzlichtphotolyse⁵³⁾ oder elektrochemischen Verfahren⁵⁴⁾ kommt den auf Eigen und seine Mitarbeiter^{55,56)} zurückgehenden Relaxationsverfahren wegen ihrer breiten Anwendbarkeit besondere Bedeutung zu. Allen Relaxationsverfahren ist gemeinsam, daß eine, ein chemisches Gleichgewicht bestimmende Zustandsvariable so rasch geändert wird, daß eine Neueinstellung des Gleichgewichts gegenüber der Störung zeitlich verzögert ist und mit geeigneten physikalischen Methoden (deren Detektionsgeschwindigkeit wesentlich über der Geschwindigkeit der Gleichgewichtswiedereinstellung liegen muß) verfolgt werden kann.

Diese Störung kann periodisch oder in Form eines einmaligen Impulses, wie bei den Sprungverfahren, erfolgen.

Eine periodische Druckänderung mit Hilfe von Ultraschall ist zum Beispiel die Grundlage des Ultraschallverfahrens⁵⁵⁾, dem historisch ältesten Relaxationsverfahren⁵⁷⁾,

Als weiteres periodisches Verfahren sei das Verfahren der dielektrischen Relaxation⁵⁸⁾ angeführt.

Nach der ein chemisches Gleichgewicht bestimmenden Zustandsvariablen wird bei den Sprungverfahren unter Temperatursprung^{48,49,56)} Drucksprung⁵⁹⁾ oder Feldsprung⁵⁸⁾ unterschieden.

Zur Detektion des Relaxationsvorganges sind optische Mittel (Absorption, Fluoreszenz, andere Emissionsverfahren, Polarimetrie, Trübungsmessungen) oder elektrochemische Verfahren wie Leitfähigkeitsmessungen gebräuchlich.

Unabhängig von der Art der Störung liegt allen Relaxationsverfahren die gleiche kinetische Gesetzmäßigkeit zugrunde, die anhand eines einfachen Systems, das nur aus einem Gleichgewicht besteht, verdeutlicht werden soll. Wird auf dieses im Gleichgewicht befindliche System eine Störung derart ausgeübt, daß für alle Reaktanten die Bedingung

$$|c_i(t) - \bar{c}_i| \ll \bar{c}_i \quad (4,1)$$

$c_i(t)$: augenblickliche Konzentration

$\bar{c}_i$: Gleichgewichtskonzentration

gilt^{a)}, läßt sich der Relaxationsvorgang durch eine inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung, der Grundgleichung der chemischen Relaxation, beschreiben. Die Geschwindigkeit der Wiedernäherung an das Gleichgewicht ist proportional zu dem Abstand der augenblicklichen Konzentration ($c_i(t)$) jedes Reaktionspartners von seiner Gleichgewichtskonzentration ($\bar{c}_i$).

a) Diese Bedingung ist gleichbedeutend mit der Vernachlässigung aller Produkte aus den Konzentrationsdifferenzen.

$$\frac{dc_i}{dt} = -\frac{1}{\tau}(c_i - \bar{c}_i) \quad (4,2)$$

beziehungsweise:

$$\frac{d\delta c_i}{dt} = -\frac{1}{\tau} \delta c_i \quad (4,3)$$

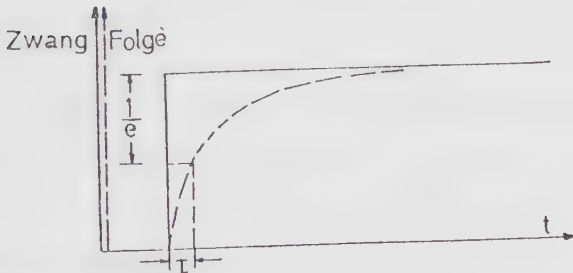
Diese Differentialgleichung ist den Differentialgleichungen bei Reaktionen erster Ordnung analog.

Ihre Lösung ist

$$c_i(t) = c_{\infty}(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (4,4)$$

Das Bild der Funktion $c_i(t)$ gibt Abb. 7 wieder.

Abbildung 7 Schematische Darstellung des Verlaufes der Relaxationsfunktion bei Störungen eines einfachen chemischen Gleichgewichts durch idealen Rechteckimpuls.



Die reziproke Zeitkonstante (τ) heißt Relaxationszeit. Sie ist identisch mit der Zeit, die verstreicht, bis sich das Reaktionssystem dem neuen Gleichgewichtszustand auf den Wert $1/e$ genähert hat.

Die Relaxationszeit ist eine, für jedes Reaktionssystem unterschiedliche Funktion der Geschwindigkeitskonstante (k_i), der Gleichgewichtskonstante (K_j) und der Konzentration der Reaktanten im Gleichgewicht ($\bar{c}_k$).

$$\tau = \tau(k_i, K_j, \bar{c}_k, \text{Mechanismus}) \quad (4,5)$$

Für die Auswertung kinetischer Messungen ist also die Kenntnis des funktionellen Zusammenhanges von τ mit k_i , K_j und $\bar{c}_k$ Voraussetzung. Eine Ableitung ist häufig nicht erforderlich, da die Funktionen für eine Anzahl öfter vorkommender Systeme der Literatur⁴⁶⁾ entnommen werden können.

4.1 Die Relaxationsamplitude

Während die Kinetik einer chemischen Reaktion durch Kenntnis der Relaxationszeit zugänglich wird, lassen sich aus der Integrationskonstante in Gleichung (4,4), der Relaxationsamplitude (c_∞) prinzipiell Aussagen über Zustandsfunktionen gewinnen⁴⁷⁾. Bei dem Temperatursprungverfahren ist zum Beispiel

$$c_\infty = c_\infty(K_j, \Delta H_j, \bar{c}_k, \text{Mechanismus}) \quad (4,6)$$

(wobei ΔH_j die Reaktionsenthalpie, zugeordnet zu K_j darstellt)

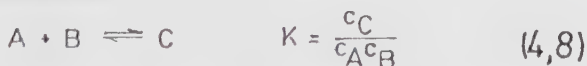
Der Zusammenhang der Gleichgewichtskonstanten mit der Reaktionsenthalpie liegt in der van t'Hoff'schen Beziehung (4,7) begründet: Erhöht man die Temperatur eines Systems, das sich im chemischen Gleichgewicht befindet um δT , so ändert sich die Gleichgewichtskonstante K_j um $\delta \ln K_j$.

$$\delta \ln K_j = \left(\frac{\partial \ln K_j}{\partial T} \right) \delta T = \frac{\Delta H_j}{RT^2} \delta T \quad (4,7)$$

Gleichung (4,7) zeigt, daß bei konstanter Temperaturerhöhung sich die Gleichgewichtskonstante um so mehr ändert, je größer die Enthalpie der Reaktion ist.

Daraus kann aber nicht geschlossen werden, daß stark exotherme Reaktionen zwangsläufig große Relaxationsamplituden bedingen. Für diese Größe ist vielmehr nicht die Änderung der Gleichgewichtskonstanten bei Temperaturerhöhung, sondern die Änderung der Konzentration des zur Registrierung herangezogenen Reaktanten entscheidend. Sie wird aber hauptsächlich durch die Lage des Gleichgewichtes bestimmt.

Dieser Sachverhalt soll am Beispiel des Assoziationsgleichgewichtes (4,8) erläutert werden.



Es sei vorausgesetzt, daß bei der Verfolgung des Relaxationsvorganges mit spektroskopischen Methoden die Änderung der Meßgröße der Konzentrationsänderung der Komponente A proportional ist. In diesem Fall ist Berücksichtigung der experimentellen Technik bei der folgenden Betrachtung nicht erforderlich.

Vor der Auslösung des Temperatursprunges gilt:

$$c_A^i c_B^i K^i = c_C^i \quad (4,9)$$

Entsprechend lautet nach Erreichen der Endtemperatur die Gleichgewichtsbedingung:

$$c_A^f c_B^f K^f = c_C^f \quad (4,10)$$

Die Amplitude ist durch die Größe $c_A = c_A^i - c_A^f$ bestimmt. Entsprechend gilt: $\Delta c_B = c_B^i - c_B^f$; $\Delta c_C = c_C^i - c_C^f$; $\Delta K = K_i^i - K^f$. Werden die in der Gleichgewichtsbedingung (4,9) enthaltenen Größen durch die Variablen ausgedrückt, die den Endzustand bestimmen, erhält man:

$$(c_A^f + \Delta c_A)(c_B^f + \Delta c_B)(K^f + \Delta K) = c_C^f + \Delta c_C \quad (4,11)$$

Gleichung (4,11) wird ausmultipliziert. Dabei können Glieder, die Produkte aus Konzentrationsänderungen oder Änderungen der Gleichgewichtskonstanten enthalten, vernachlässigt werden (Bedingung 4,1).

$$\Delta c_C = c_A^f c_B^f \Delta K + c_A^f K^f \Delta c_B + c_B^f K^f \Delta c_A \quad (4,12)$$

Mit $\Delta c_C = -\Delta c_A = -\Delta c_B$ erhält man die Amplitude $c_{\infty} = \Delta c_A$:

$$\Delta c_A = -\frac{c_A^f c_B^f \Delta K}{1 + K^f(c_A^f + c_B^f)} = -\frac{c_A^f c_B^f K^f}{1 + K^f(c_A^f + c_B^f)} \cdot \frac{\Delta K}{K^f} = -\frac{c_A^f c_B^f K^f}{1 + K^f(c_A^f + c_B^f)} \cdot \frac{\Delta H}{RT^2} \Delta T \quad (4,13)$$

Gleichung (4,13) zeigt, daß für eine ausreichende Relaxationsamplitude außer den genannten Größen wie Temperaturänderung und Reaktionsenthalpie auch eine Größe von Bedeutung ist, die von Gleichgewichtskonzentrationen und Gleichgewichtskonstanten abhängt.

Sie wird als Amplitudenfunktion (Γ) bezeichnet.

$$\Gamma = \frac{K^f c_A^f c_B^f}{1 + K^f(c_A^f + c_B^f)} \quad (4,14)$$

Γ beschreibt die Änderung einer Konzentration c_A bei Änderung der Gleichgewichtskonstanten.

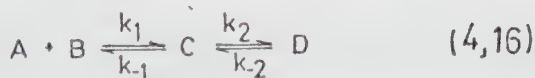
Maximale Amplitude erhält man für Bedingungen, bei denen Γ einen maximalen Wert annimmt.

Bei dem Beispiel, das dieser Ableitung zugrunde gelegt wurde, ist dies bei $\Delta c_A = 0,5 c_A$ der Fall.

4.2. Chemische Relaxation bei mehrstufigen Reaktionssystemen

Zur Erläuterung des Prinzips der Relaxationsverfahren ist eine Beschränkung auf ein einfaches System angebracht. Viele Untersuchungen müssen jedoch von einem komplexen System von Gleichgewichten ausgehen. Im allgemeinen Fall ist dann der Relaxationsvorgang nicht mehr durch eine Zeitkonstante zu beschreiben, sondern die Anzahl der Zeitkonstanten entspricht der Anzahl der gekoppelten Gleichgewichte. Um in diesen Fällen aus dem kinetischen Experiment die notwendigen Informationen zu gewinnen, müssen besondere mathematische Verfahren ^(60,61) angewendet werden.

Bei einer Reaktionsfolge beispielsweise, bei der sich das aus den Edukten A und B gebildete Zwischenprodukt C in ein Endprodukt D umlagert, können zwei Relaxationszeiten $1/\tau_1$ und $1/\tau_2$ sowie zwei Amplituden Δc_1 und Δc_2 beobachtet werden.



$1/\tau_1$ der ersten und $1/\tau_2$ der zweiten Reaktionsstufe zuzuordnen ist allerdings nicht möglich. Jede Relaxationszeit bezieht sich vielmehr auf die chemische Relaxation des Gesamtsystems und ist charakteristisch für eine sogenannte "Normalreaktion"^{60,47)} (engl. "normal mode of reaction" oder "normal reaction").

Der Begriff der Normalreaktion ist in seiner Bedeutung analog dem geläufigeren Ausdruck der Normalschwingung bei der Behandlung gekoppelter Oszillatoren in der Schwingungsspektroskopie. So wie dort eine Normalschwingung eine Linearkombination der Schwingungen einzelner Bindungen ist, wird die Normalreaktion als Linearkombination aus allen chemischen Reaktionen des Gesamtsystems dargestellt. Die stöchiometrischen Koeffizienten sind von Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten abhängig⁶⁰⁾.

Zurück zum Beispiel (4,16). Zur Ableitung des Zusammenhanges der Relaxationszeiten mit den Geschwindigkeitskonstanten werden die linearisierten Gleichungen (4,17), bei denen die Konzentrationen von A beziehungsweise B als Variablen gewählt werden, aufgestellt.

$$\begin{aligned} -\frac{d\delta c_A}{dt} &= [k_1(c_A + c_B) + k_{-1}] \delta c_A + k_{-1} \delta c_D \\ -\frac{d\delta c_D}{dt} &= k_2 \delta c_A + (k_2 + k_{-2}) \delta c_D \end{aligned} \quad (4,17)$$

Zur Abkürzung wird gesetzt:

$$\alpha_{AA} = k_1(c_A + c_B) + k_{-1}$$

$$\alpha_{AD} = k_{-1}$$

$$\alpha_{DA} = k_2$$

$$\alpha_{DD} = k_2 + k_{-2}$$

$$\begin{aligned} -\frac{d\delta c_A}{dt} &= \alpha_{AA}\delta c_A + \alpha_{AD}\delta c_D \\ -\frac{d\delta c_D}{dt} &= \alpha_{DA}\delta c_A + \alpha_{DD}\delta c_D \end{aligned} \quad (4,18)$$

Zur Lösung des Systems von Differentialgleichungen (4,18) ist eine Transformation aus dem durch δc_A und δc_D beschriebenen Raum in den durch die Normalkonzentrationen δy_A und δy_B bestimmten durchzuführen.

Für y_A und y_D gilt die Grundgleichung der chemischen Relaxation.

$$-\frac{d\delta y_i}{dt} = \frac{1}{\tau_i} \delta y_i \quad i=A, D \quad (4,19)$$

Das Verfahren ist in Lehrbüchern der Mathematik ⁶²⁾ und in allgemeinen Arbeiten über chemische Relaxation ⁴⁸⁾ eingehend beschrieben.

Im Rahmen dieses Überblicks soll nur erwähnt werden, daß man eine charakteristische Gleichung erhält, deren Eigenwerte die reziproken Relaxationszeiten sind.

Bei dem als Beispiel gewählten zweistufigen System führt die Entwicklung der Säkular determinante (4,20)

$$\begin{vmatrix} \alpha_{AA} - \frac{1}{\tau} & \alpha_{AD} \\ \alpha_{DA} & \alpha_{DD} - \frac{1}{\tau} \end{vmatrix} = 0 \quad (4,20)$$

zu einer quadratischen Gleichung, deren Lösungen die reziproken Relaxationszeiten sind.

$$\frac{1}{\tau_{1,2}} = \frac{1}{2} \left(\Sigma k \pm \sqrt{(\Sigma k)^2 - 4\Pi k} \right) \quad (4,21)$$

mit

$$\Sigma k = k_1(c_A + c_B) + k_1 + k_2 + k_{-2} \quad (4,22)$$

und

$$\Pi k = k_1(c_A + c_B) + k_1 k_2 \quad (4,23)$$

Damit sind die Verhältnisse der Koeffizienten der charakteristischen Gleichung berechenbar. Ihre Absolutwerte werden unter Zuhilfenahme der Massenerhaltungsbedingung ermittelt.

Jede Wurzel ist Parameter einer partikulären Lösung des Gleichungssystems (4,18). Die allgemeine Lösung ist die Summe der partikulären Lösungen. Also gilt bei dem allgemeinen Fall aus n gekoppelten Gleichgewichten für die Änderung der V-ten Komponente:

$$\Delta c_V^I(t) = \sum_{i=1}^n \Delta c_{Vi\infty} \left(1 - e^{-\frac{1}{\tau_i} t} \right) \quad (4,24)$$

Ein Sprungexperiment hat die Bestimmung der Parameter τ_i ($i=1, n$) und Δc_{Vi} ($i=1, n$) zum Ziel, da diese alle Informationen über Kinetik und Thermodynamik des zu untersuchenden Systems enthalten.

Die Bestimmung aller τ_i und Δc_{yi} stellt kein einfaches Problem dar. In jüngerer Zeit wurden einige numerische Verfahren zu dessen Lösung beschrieben ⁶³⁾.

In vielen Fällen ist experimentell jedoch ein Sonderfall gegeben, der auch im Zusammenhang mit der Kinetik der Addition von Morphinin an 9-Anthracencarbaldehyd von Bedeutung ist.

Unterscheidet sich die Relaxationszeit τ_j um Größenordnungen von allen anderen Relaxationszeiten ($\tau_j \gg \tau_i$; $i \neq j$), geht (4,24) näherungsweise über in (4,25).

$$\Delta c_V^I(t) = \sum_{i=1}^n c_{Vi\infty} - \sum_{i=1}^n c_{Vi\infty} e^{-\frac{1}{\tau_i} t} \delta_{ij} \quad \delta_{ij} \begin{cases} = 0 & \text{für } i \neq j \\ = 1 & \text{für } i = j \end{cases} \quad (4,25)$$

$$\Delta c_V(t) = \Delta c_V^I(t) - A'$$

wird als Systemkonstante zusammengefaßt.

Nach Einführung einer neuen Variablen $\Delta c_V^I(t) - A' = \Delta c_V^I(t)$ erhält man Gleichung (4,26) die einer Relaxationsfunktion für ein einfaches Gleichgewicht, das durch die Amplitude $c_{Vj\infty}$ und die Relaxationszeit τ_j beschrieben wird, entspricht.

$$\Delta c_V^I(t) = \Delta c_{Vj\infty} \left(1 - e^{-\frac{1}{\tau_j} t} \right) \quad (4,26)$$

Durch eine logarithmische Auftragung kann überprüft werden, ob dieser häufige Sonderfall gegeben ist. Nur Gleichung (4,26), nicht dagegen Gleichung (4,24) ist in die lineare Funktion (4,27) überführbar.

$$\log \frac{c_{vj\infty} - \Delta c_v(t)}{c_{vj\infty}} = -\frac{1}{\tau} t \quad (4,27)$$

$c_{vj\infty}$ und $\frac{1}{\tau_j}$ können nach Gleichung (4,27) bestimmt werden, wenn die umständliche Differenzbildung, Logarithmierung und manuelle Auftragung in Kauf genommen wird.

Im Verlauf der hier beschriebenen Arbeit wurde dieser Weg nur stichprobenweise zur Überprüfung der Gültigkeit der Gleichung (4,26) beschritten, deren Gültigkeit in allen Fällen bestätigt wurde.

4.3. Temperatursprung in organischen Lösungsmitteln

Beim Temperatursprungverfahren können große Zeitbereiche erfaßt werden. Deshalb wird es am häufigsten von allen Relaxationsverfahren zu Untersuchungen herangezogen.

Im Lösungsmittel Wasser wird das Temperatursprungverfahren mit Joule'scher Heizung bei chemischen oder biochemischen Fragestellungen so häufig angewendet, daß es als Standardmethode gelten kann.

Obwohl es auch bei organischen Lösungsmitteln statt Wasser keine grundsätzlichen Probleme gibt, findet man in der Literatur nur wenige Veröffentlichungen darüber.

Arbeiten in Methanol^{64,65)}, Gemischen aus Alkohol und Wasser⁶⁶⁾, in Acetonitril^{67,68,69)}, Dimethylsulfoxid-Wasser-Gemisch⁷⁰⁾ und Wasser, das mit 10% Dioxan versetzt war⁷¹⁾ sind bekannt.

Ein Hindernis für eine Untersuchung in diesen Medien mag die größere Zeitkonstante der Aufheizung sein, die sich infolge der im allgemeinen geringeren Leitfähigkeit von Salzen in organischen Lösungsmitteln ergibt.

Eine teilweise Kompensierung besteht in der Wahl eines Kondensators von geringerer Kapazität (vgl. Gleichung 9.2). Bei einer durch die Kapazität des Kondensators und der Spannung bestimmten gleichen Ladung Q ist bei einem organischen Lösungsmittel wegen der geringeren Wärmekapazität und der häufig geringeren Dichte (vgl. Gleichung 9,1) die Temperaturerhöhung größer als bei Wasser.

Da die Aufheizung der Lösung in kürzerer Zeit als ihre thermische Ausdehnung erfolgt, entstehen Stoßwellen, die die Messungen erheblich stören können.

Sie sind um so intensiver, je kürzer die Zeit der Aufheizung und je größer die durch die Temperaturänderung bestimmte thermische Ausdehnung der Lösung ist.

Für diese Expansion sind einerseits der thermische Ausdehnungskoeffizient der Lösung, der nicht immer^{a)} experimentell beeinflußt werden

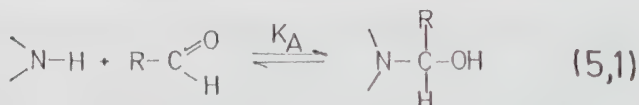
a) Wenn bei Untersuchungen an wässrigen Lösungen eine Thermostatisierung bei 40°C erfolgt, bei der der thermische Ausdehnungskoeffizient des Lösungsmittels gleich Null ist, führen auch Spannungen von über 30 kv zu keinen erheblichen Stoßwellen.

kann und die Temperaturänderung, die durch Anlegen einer entsprechenden Spannung so gering wie möglich gehalten werden sollte, maßgebend. Bei der Untersuchung, die Gegenstand dieser Arbeit ist, wurde bei jeder Messung eine Spannung von 15 kV erzeugt und erreicht, daß sich die Stoßwellen nicht störend auswirkten.

5. Gleichgewichte

5.1. Gleichgewichtskonstanten für die Bildung des 1-Aminoalkohols

Die Reaktion eines Moleküls 9-Anthracencarbaldehyd mit einem Molekül Morpholin zu einem Molekül 1-Aminoalkohol



läßt sich formal als eine zusammengesetzte Reaktion, die aus dem Bruch einer Stickstoffbindung, der Umwandlung einer Carbonylbindung in eine Kohlenstoff-Sauerstoff Einfachbindung sowie aus der Knüpfung von Kohlenstoff-Stickstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffbindung besteht, vorstellen.

Die Größe $-RT \ln K_A$ mit K_A als der Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktion, ist die Änderung der freien Enthalpie für die hypothetische

Reaktionsfolge. Näherungsweise kann sie gleich der Differenz aus der Energie, die zur Umwandlung bzw. Bruch von Bindungen aufgewendet werden muß und der Beträge, die bei der Bindungsbildung gewonnen werden, gesetzt werden.

Stellt man als Bindungsenergie daher für die N-H-Bindung 93,4 kcal/mol, für die Umwandlung der Carbonylgruppe 90,5 kcal/mol, für die N-C-Bindung -72,8 kcal/mol und für die O-H-Bindung -110,6 kcal/mol ⁷²⁾ in Rechnung, erhält man für $-RT \ln K_A$ den Betrag von 500 cal/mol ^{a)}.

Er zeigt, daß es sich bei der Bildung von 1-Aminoalkoholen um eine schwach endergonische Reaktion handeln sollte.

Die vorliegende grobe Abschätzung führt zu $K_A \approx 0,4$ l/mol, ein Wert, der ohne Einschränkung bezüglich der Komponenten für alle Gleichgewichte gelten sollte, die von Schema (5,1) erfaßt werden.

Aber schon ein Vergleich mit einigen Literaturdaten zeigt, daß nicht einmal die Voraussage, die Bildung des 1-Aminoalkohols sei eine endergonische Reaktion durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt wird.

Während Sander und Jencks ¹¹⁾ bei p-Chlorbenzaldehyd/Morpholin

K_A mit $K_A = 0,40$ l/mol angeben, wurde für Pyridin-4 Aldehyd/

Morpholin $K_A = 32$ l/mol ¹¹⁾ und für Propanal/Morpholin $K_A = (13 \pm 1)$ l/mol ⁷⁴⁾ gemessen.

a) Aus ⁷³⁾ etwas abweichende Zahlen: bei 291°K $C=O \rightarrow C-O$: 79,5 kcal/mol
 $C-N$: 57,8 kcal/mol führt zu $-RT \ln K_A = 4,5$ kcal/mol entsprechend
 $K_A \approx 4 \cdot 10^{-4}$ l/mol.

Diese Beispiele weisen auf eine deutliche Abhängigkeit der Konstanten K_A von Eigenschaften der Carbonylkomponente hin.

Einen quantitativen Zusammenhang haben Anderson und Jencks³⁸⁾ durch Messung der Additions-gleichgewichte von substituierten Benzaldehyden und Semicarbazid bei 25°C in Gemischen von Wasser und 25% Äthanol angeben können.



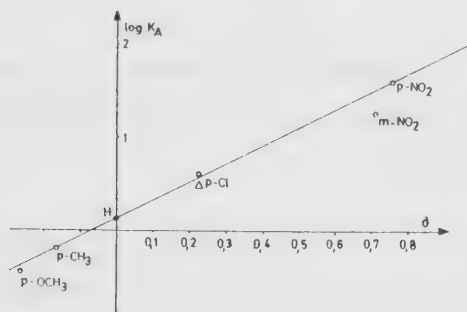
Für alle Aldehyde ist die Hammett-Gleichung (5,3) gültig.

$$\log K_A = 1,83 \sigma + 0,098 \quad (5,3)$$

Eine bessere Korrelation ist erfüllt, wenn für die Berechnung der Geraden ausschließlich die p-substituierten Benzaldehyde herangezogen werden. Wie Abbildung 8 verdeutlicht, gehorcht die beste Gerade der Gleichung:

$$\log K_A = 1,96 \sigma_p + 0,112 \quad (5,4)$$

Abbildung 8 Hammett-Beziehung für die Bildung von 1-Aminoalkoholen aus substituierten Benzaldehyden und Semicarbazid.



Daten aus 38)

Bedingungen: Gemisch Wasser/ 25% Äthanol bei 25°C (Δ): von E.G.Sander, W.P.Jencks 11) bestimmt.
Die eingezeichnete Gerade bezieht sich nur auf die Werte für p-substituierte Benzaldehyde.

Beide Zusammenhänge bestätigen die folgende qualitative Überlegung:
Eine geringe Elektronendichte am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe bedingt einen relativ großen Wert von K_A , während aus dem gleichen Grund basischere Aldehyde vom gleichen Stickstoffnukleophil in geringerem Maße angegriffen werden.

Einen Zusammenhang von Parametern für die Nukleophilie von Aminen mit $\log (K_A)$ stellten Sander und Jencks¹¹⁾ her.

Sie verwendeten die Größe γ , die entsprechend Gleichung (5,5) definiert ist als relatives Maß für die Fähigkeit eines Nukleophils zur Addition an eine Carbonylgruppe.

$$\gamma \equiv \log \frac{K_{HX}}{K_{H_2NCH_3}} \quad (5,5)$$

K_{HX} ist die Gleichgewichtskonstante K_A für ein gegebenes Amin und Pyridin-4-Aldehyd, $K_{H_2NCH_3}$ ist K_A für Methylamin und Pyridin-4-Aldehyd.

Bei Pyridin-4-Aldehyd und p-Chlorbenzaldehyd ist ein linearer Zusammenhang von $\log(K_A)$ mit γ gegeben.

$$\log K_A = \Delta \cdot \gamma + A \quad (5,6)$$

Für beide Aldehyde nimmt Δ denselben Wert von $\Delta = 1,1$ an. Die Gerade für p-Chlorbenzaldehyd geht durch den Ursprung des Koordinatensystems, während die Gerade für Pyridin-4-Aldehyd einen positiven Achsenabschnitt aufweist.

Der Zahlenwert der Konstanten K_A für p-Chlorbenzaldehyd und Semicarbazid von $K_A = 3,1$ l/mol ist in Abbildung 8 eingetragen. Er liegt um 0,06 Einheiten unterhalb der Ausgleichsgeraden. Diese Abweichung wird im Rahmen der Abschätzung nicht als signifikant angesehen.

Mit der Konstanten K_A für p-Chlorbenzaldehyd/Morpholin ($K_A = 0,4$ l/mol) und der Hammett-Gleichung (5,4) erhält man für die Konstante des Gleichgewichts Benzaldehyd + Morpholin 1-Aminoalkohol den Zahlenwert: $K_A = 0,09$ l/mol.

Zur Berechnung der entsprechenden Konstanten für die Bildung des 1-Aminoalkohols aus 9-Anthracencarbaldehyd und Morpholin kann ein Zusammenhang herangezogen werden, den Culbertson und Pettit⁷⁵⁾ zwischen der Basenstärke der Aldehyde und Parametern aus semiempirischen MO-Berechnungen herstellten.

Wenn a_{or} der Anteil des Atomorbitals des Carbonylkohlenstoffatoms am energiegiinstigsten nichtbindenden Molekülorbital ist, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen a_{or}^2 und der Basenstärke des Aldehyds.

$$pK_{BH^+} = -7,65 a_{or}^2 - 2,62 \quad (5,7)$$

Aus Messungen in starken Säuren wie Perchlorsäure oder Schwefelsäure wurde für Benzaldehyd $pK_{BH^+} = -6,99$ ⁷⁵⁾ ermittelt.

9-Anthracencarbaldehyd ist um den Faktor von 100 basischer ($pK_{BH^+} = -4,81$)^{a)}.

Mit $a_{or}^2 = 0,571$ bei Benzaldehyd und $a_{or}^2 = 0,286$ bei 9-Anthracencarbaldehyd und der Annahme, der Zahlenwert für die Steigung ($-7,65$) ändere sich nicht, wenn von pK_{BH^+} zu $-\log(K_A)$ übergegangen wird, erhält man für die Konstante des Gleichgewichtes 9-Anthracencarbaldehyd/Morpholin:

$$K_A = 0,011 \text{ l/mol}$$

Sie bedarf der Bestätigung durch die Bestimmung mit einem geeigneten experimentellen Verfahren.

a) 9-Anthracencarbaldehyd bildet in Perchlorsäure rotgefärbte Salze⁷⁰⁾.

Wie die weitere Beschreibung zeigen wird, ändert sich das UV-vis-Spektrum einer Lösung von 9-Anthracencarbaldehyd charakteristisch, wenn Morpholin hinzugefügt wird. Daher sind spektroskopische Untersuchungen am besten geeignet.

5.1.1. Spektren von substituierten 9-Anthracencarbaldehyden zwischen 22000 cm^{-1} und 30000 cm^{-1}

9-Anthracencarbaldehyd absorbiert im Sichtbaren oberhalb von 22000 cm^{-1} . Das Spektrum zwischen 23000 cm^{-1} und 30000 cm^{-1} weist ein breites Maximum bei 25100 cm^{-1} , ein scharfes bei 27200 cm^{-1} und ein wenig ausgeprägtes Minimum bei 26500 cm^{-1} auf.

Die bei Anthracen zu beobachtenden Schwingungsstrukturen des 1L_a -Überganges sind nicht zu beobachten.

Nimmt man das Spektrum des 9-Anthracencarbaldehyds in anderen Lösungsmitteln als Acetonitril auf, findet man nur geringe Unterschiede ⁷⁶⁾. So ist das längstwellige Maximum bei Verwendung aromatischer Lösungsmittel wie Benzol, Benzonitril oder o-Dichlorbenzol um 300 bis 500 cm^{-1} bathochrom verschoben. In Abbildung 9 sind die Spektren von 9-Anthracencarbaldehyd in Acetonitril und Benzonitril gegenübergestellt.

Abbildung 9 UV-vis-Spektren von 9-Anthracencarbaldehyd in Acetonitril und Benzonitril

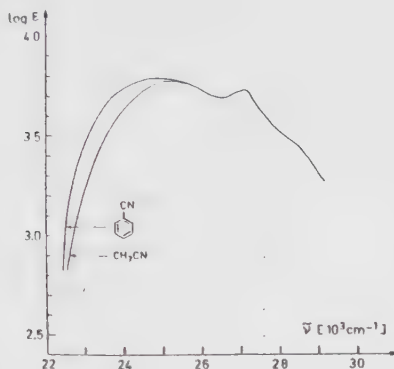


Tabelle 2 enthält einige Daten zur Solvatochromie der Aldehydspektren.

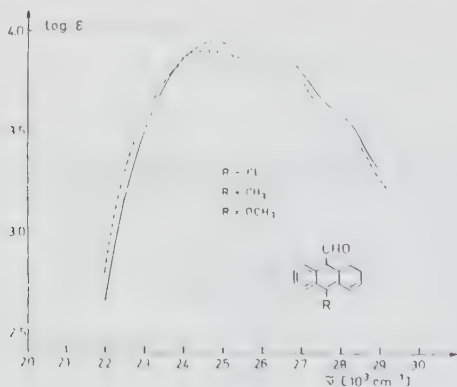
Tabelle 2: Lage des längstwelligen Maximums und Vergleich der molaren Extinktionskoeffizienten bei 23800 cm^{-1} von 9-Anthracencarbaldehyd in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Bandenlage [cm^{-1}]	ϵ [l/mol cm] bei 23800 cm^{-1}
Benzol	24800	5150 ± 50
o-Dichlorbenzol	24600	5200 ± 50
Benzonitril	24600	5300 ± 50
Acetonitril	25100	4550 ± 50
Äthanol	25100	5000 ± 50

Die Spektren von 10-Methoxy-9-Anthracencarbaldehyd, 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd und 9-Chlor-9-Anthracencarbaldehyd unterscheiden sich von dem des unsubstituierten 9-Anthracencarbaldehyds ebenfalls nur unerheblich. Die längstwellige Bande ist deutlich intensiver und bathochrom um 650 cm^{-1} bei 10-Methoxy-9-Anthracencarbaldehyd beziehungsweise um 400 cm^{-1} bei den anderen substituierten Aldehyden verschoben.

In Abbildung 10 sind die Spektren der erwähnten Aldehyde in Acetonitril wiedergegeben.

Abbildung 10 Vergleich der UV-vis-Spektren einiger in 10-Stellung substituierter 9-Anthracencarbaldehyde in Acetonitril



Einige charakteristische Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3: Ausgewählte Merkmale der UV-vis-Absorptionsspektren von einigen 10-substituierten 9-Anthracencarbaldehyden in Acetonitril zwischen 21000 cm^{-1} und 30000 cm^{-1}

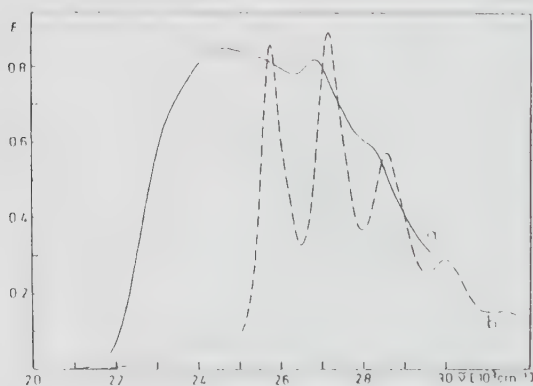
	R = Cl	R = H	R = CH ₃	R = OCH ₃
Lage 1. Max. [cm^{-1}]	24700	25100	24700	24450
Lage 1. Min. [cm^{-1}]	26400	25550	26500	26750
Lage 2. Max. [cm^{-1}]	26750	27200	26750	26900
Maximum ϵ [l/mol cm]	8680 $\pm$ 50	6160 $\pm$ 50	7850 $\pm$ 50	7910 $\pm$ 50
23800 [cm^{-1}] ϵ [l/mol cm]	6840 $\pm$ 50	4550 $\pm$ 50	7000 $\pm$ 50	7140 $\pm$ 50
23500 [cm^{-1}] ϵ [l/mol cm]			5680 $\pm$ 50	
23000 [cm^{-1}] ϵ [l/mol cm]				4660 $\pm$ 50

5.1.2. Nachweis der Carbonyladditionsgleichgewichte

Die Spektren der Aldehyde in säurehaltigen Lösungen sind identisch mit den beschriebenen Spektren in säurefreien Lösungen.

Dagegen bewirkt Morpholin eine drastische Veränderung. Eine Lösung von 9-Anthracencarbaldehyd in Morpholin zeigt, abgesehen von einer schwachen Vorbande, die als Absorption des restlichen Aldehyds anzusehen ist, ein vom Ausgangsstoff völlig verschiedenes UV-Spektrum. Es ist dem des Anthracens qualitativ sehr ähnlich. Die Schwingungsmaxima der längstwelligsten Bande sind gegenüber dem der 1L_a -Bande des Anthracens um 800 beziehungsweise 1300 cm^{-1} bathochrom verschoben.

Abbildung 11 UV-vis-Spektrum von 9-Anthracencarbaldehyd in o-Dichlorbenzol und Morpholin



- a) in o-Dichlorbenzol, $c = 2,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ($d = 0,5 \text{ cm}$)
 b) in Morpholin, $c = 1,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ($d = 1,0 \text{ cm}$)

Bei der Aufnahme der Spektren der anderen Aldehyde in Morpholin beobachtet man dasselbe Verhalten. Nur die Vorbande ist bei 10-Methoxy-9-Anthracencarbaldehyd und bei 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd stärker ausgeprägt als bei den übrigen substituierten Aldehyden. Da bei Zugabe von Lösungsmittel der Aldehyd weitgehend zurückgebildet wird, muß ein Gleichgewicht zwischen Aldehyd und Morpholin bestehen.

5.1.3. Verfahren zur Bestimmung der Konstanten für die Bildung des 1-Aminoalkohols

Verschiedene Autoren haben analoge Gleichgewichte in wässriger Lösung untersucht ^{11,14,74)} und stets gefunden, daß 1 mol Carbonylverbindung mit einem mol Amin zu einem mol Aminoalkohol in einem rasch sich einstellenden Gleichgewicht reagieren.

Die Konstante dieses Gleichgewichtes sollte aus dem Abfall der Extinktion im Durchlässigkeitsbereich des Produktes und des Morpholins unterhalb von 24000 cm^{-1} bestimmbar sein.

Durch einen Vorversuch wird ein zusätzlicher, mit geringer Geschwindigkeit ablaufender Extinktionsabfall unmittelbar nach Zugabe des Morpholins zu einer Lösung von 9-Anthracencarbaldehyd in einem organischen Lösungsmittel festgestellt. Er erfolgt rascher bei Säureanwesenheit. Auch wird die Zersetzung beschleunigt, wenn eine Lösung der offenen Atmosphäre ausgesetzt ist.

Ein präparativer Versuch, bei dem Zersetzungsprodukt isoliert und charakterisiert wird (vgl. Abschnitt 11) zeigt, daß diese Beobachtungen auf die Bildung eines 1,1-Diamins zurückzuführen sind⁷⁷⁾.

Daher ist es zweckmäßig, die Messungen in Lösungen von Morphinol und 9-Anthracencarbaldehyd in Benzol, o-Dichlorbenzol, Benzonitril, Acetonitril und Äthanol sowie von Morphinol und der übrigen substituierten 9-Anthracencarbaldehyde in Acetonitril unter Schutzgas durchzuführen. Die dabei angewandte Technik ist in Abschnitt 8.1 beschrieben.

Zur Messung wird die Extinktion im Falle des 9-Anthracencarbaldehyds und des 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyds bei 23800 cm^{-1} und im Falle des 10-Methoxy- und 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyds bei 23000 cm^{-1} über einen Zeitraum von etwa 5 Minuten verfolgt und die Extinktion E durch Extrapolation auf den Zeitpunkt des Mischens ermittelt.

1:1-Umsatz vorausgesetzt und berücksichtigt, daß Morphinol in großem Überschuß vorliegt, sollte aus der Extinktionsabnahme $E_0 - E$ (E_0 : Extinktion des reinen Aldehyds bei der Meßwellenlänge) die Gleichgewichtskonstante K' der Bildung des 1-Aminoalkohols nach Gleichung (5,8) berechnet werden können.

$$K' = \frac{E_0 - E}{E c_B^0} = \frac{c_A^0 - c_A}{c_A c_B^0} \quad (5,8)$$

c_A^0 Einwaagekonzentration Aldehyd

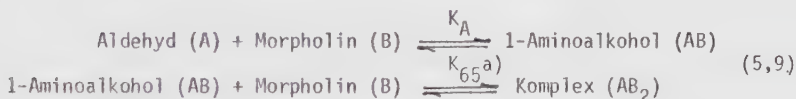
c_B^0 Einwaagekonzentration Morphinol

c_A Gleichgewichtskonstante Aldehyd

Gleichung (5,8) verlangt, daß K' bei jeder Morpholinkonzentration den gleichen Wert annimmt. Dies ist jedoch in organischen Lösungsmitteln bei keinem der verwendeten Aldehyde der Fall. Vielmehr steigt K' proportional mit der Aminkonzentration an.

Durch diese Beobachtung wird die Vermutung nahegelegt, daß ein weiteres Gleichgewicht, das sich ebenfalls schnell einstellt, die Konzentration zusätzlich erniedrigt.

Als einfache Annahme bietet sich die Bildung eines Wasserstoffbrückenkomplexes zwischen dem 1-Aminoalkohol und dem Morphin nach folgendem Schema (5,9) an.



Der Nachweis, daß es sich bei dem nachgelagerten Gleichgewicht um die Bildung eines Wasserstoffbrückenkomplexes handelt, kann mit einem tertiären Amin erbracht werden.

Die Zugabe von Triäthylamin zu einer benzolischen Lösung des 9-Anthracencarbaldehyds verursacht keine Veränderung im UV-Spektrum. Gibt man jedoch zu einer Lösung, die zusätzlich noch Morphin enthält, Triäthylamin, verstärkt sich der Extinktionsabfall deutlich. Auch das tertiäre Amin bildet demnach einen Komplex mit dem 1-Aminoalkohol.

Die Konstanten K_A und K_{65} werden wie folgt gleichzeitig bestimmt.

Bezeichnet man die Konzentration des Komplexes mit c_{AB_2} , gilt:

a) Die Bezeichnung dieser Konstanten mit dem Index 65 erfolgt im Hinblick auf Schema (7,1) als der Konstanten für ein Gleichgewicht, das durch den Endzustand 6 und durch den Ausgangszustand 5 bestimmt ist.

$$K_A = \frac{c_{AB}}{c_A c_B^0}$$

$$K_{65} = \frac{c_{AB_2}}{c_{AB} c_B^0} = \frac{c_{AB_2}}{K_A c_A c_B^0} \quad (5,10)$$

Für die Abnahme der Aldehydkonzentration sind sowohl die Bildung des 1-Aminoalkohols als auch die des Komplexes verantwortlich:

$$c_A^0 - c_A = c_{AB} + c_{AB_2}$$

Daraus ergibt sich:

$$\frac{c_A^0 - c_A}{c_A c_B^0} = K = K_A + K_A K_{65} c_B^0 \quad (5,11)$$

Bei Gültigkeit von Gleichung (5,11) sollte sich eine Gerade ergeben,

$$\text{wenn } \frac{c_A^0 - c_A}{c_B^0} = \frac{c_A^0 - c_A}{c_A c_B^0} \quad \text{gegen } c_B^0 \text{ aufgetragen wird.}$$

Der Achsenabschnitt dieser Geraden ist die Konstante der Bildung des 1-Aminoalkohols, K_A . Die Konstante für den Wasserstoffbrückenkomplex (K_{65}) ergibt sich als Quotient aus Steigung und Achsenabschnitt.

Die Genauigkeit der Methode ist gemäß Gleichung (5,11) abhängig von der Extinktionsdifferenz $E_0 - E$. Aus apparativen Gründen sollte diese größer sein als 0,01. Durch geeignete Einwaage des Aldehyds ist die Messung stets im günstigen Bereich der Extinktionsskala bei $E = 0,8$ möglich. Außerdem wird, um Änderungen des Mediums zu vermeiden, die Konzentration des Morpholins nicht über 2,3 mol/l erhöht. Diese Angaben ermöglichen eine Abschätzung der unteren Meßgrenze für die Bestimmung von K mit $K \approx 0,005$ l/mol.

5.1.4. Die Gleichgewichtskonstanten K_A und K_{65} im System 9-Anthracencarbaldehyd + Morpholin in einigen organischen Lösungsmitteln ⁷⁸⁾

Die Untersuchungen der Gleichgewichtskonstanten K_A und K_{65} in verschiedenen Lösungsmitteln dient zwei Zielen:

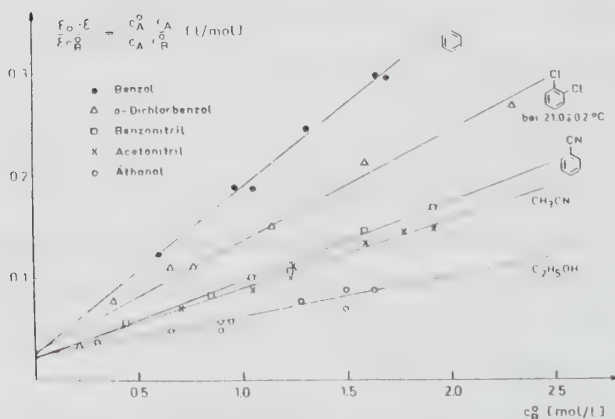
- a) Sie gibt einen Hinweis über die Rolle, die das Lösungsmittel bei der Bildung des 1-Aminoalkohols spielt. Eine deutliche Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_A von der Wahl des Lösungsmittels bedeutete einen wesentlichen Anteil des Solvens an der freien Reaktionsenthalpie und müßte daher stark bei der Diskussion des Reaktionsmechanismus im weiteren Verlauf der Arbeit berücksichtigt werden.
- b) Außerdem kann die Deutung des Gleichgewichtes zwischen dem 1-Aminoalkohol und Morpholin als Wasserstoffbrückenbildung zusätzlich untermauert werden.

Von der Konstanten K_{65} wird demnach in einem protischen Lösungsmittel wie Äthanol ein kleinerer Wert erwartet als in dem aprotisch, unpolaren Lösungsmittel Benzol.

Die in Tabelle 13 (Abschnitt 8,1) wiedergegebenen und in Abb. 12 dargestellten Meßwerte zeigen, daß bei Auftragung von K' gegen c_B^0 Gleichung (5,11) bei allen Lösungsmitteln erfüllt wird.

Die in Abb. 12 eingezeichneten Geraden wurden durch lineare Regression bestimmt.

Abbildung 12 Abhängigkeit der Gesamt-Gleichgewichtskonstanten des Systems 9-Anthracencarbaldehyd/Morpholin von der Morpholin-konzentration in den Lösungsmitteln Benzol, o-Dichlorbenzol, Benzonitril, Acetonitril und Äthanol.



Wegen des $10^3 - 10^4$ fachen Überschusses der Base gegenüber dem Aldehyd wurde die Gleichgewichtskonzentration der Base ihrer Einwaagekonzentration c_B^0 gleichgesetzt.

Die Werte für o-Dichlorbenzol gelten für 21⁰C, alle übrigen für 20⁰C.

Die Achsenabschnitte der Geradenschar erweisen sich, innerhalb eines aus der Standardabweichung für den Ordinatenwert bestimmten relativen Extrapolationsfehlers von 10% als vom Lösungsmittel unabhängig.

Die Gleichgewichtskonstante K_A für die Bildung des 1-Aminoalkohols aus 9-Anthracencarbaldehyd und Morpholin beträgt demnach bei 20°C

$$K_A = (0,023 \pm 0,003) \text{ l/mol}$$

Dieser Zahlenwert stimmt gut mit dem aus Literaturdaten abgeschätzten Wert von $K_A = 0,011 \text{ l/mol}$ überein. Die Steigungen der Geraden nehmen in der Reihenfolge Äthanol, Acetonitril, Benzonitril, o-Dichlorbenzol und Benzol zu.

Die Gleichgewichtskonstante K_{65} für die Bildung des Wasserstoffbrückenkomplexes ist also vom Lösungsmittel abhängig (Tabelle 4).

Wie Abbildung 13 zeigt, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den Logarithmen der Konstanten K_{65} und den E_T -Werten. Die Gerade gehorcht der Gleichung

$$RT \ln K_{65} = 11,3 - 0,046 E_T \quad [\text{kJ/mol}]$$

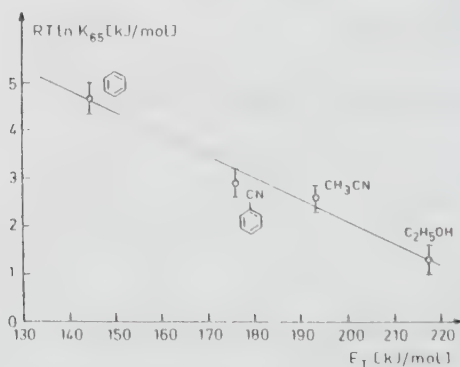
Tabelle 4: Gleichgewichtskonstante K_{65} in verschiedenen Lösungsmitteln bei $20,0 \pm 0,1$ °C
(bezogen auf den Mittelwert von $K_A = 0,023 \pm 0,003$ l/mol)

	K_{65} [l/mol]	K_A [l/mol]	E_T [KJ/mol] ^{a)}	$RT \ln K_{65}$ [KJ/mol]
Äthanol	$1,7 \pm 0,2$	$0,023 \pm 0,002$	217,8	$1,3 \pm 0,3$
Acetonitril	$2,9 \pm 0,3$	$0,023 \pm 0,003$	193,0	$2,6 \pm 0,25$
Benzonitril	$3,3 \pm 0,4$	$0,020 \pm 0,003$	176,3	$2,9 \pm 0,3$
o-Dichlorbenzol	$3,9 \pm 0,6$ ^{b)}	$0,028 \pm 0,003$		
Benzol	$7,0 \pm 0,9$	$0,025 \pm 0,003$	144,7	$4,7 \pm 0,3$

a) aus ⁷⁹⁾ errechnet

b) bezogen auf $K_A = 0,028$ l/mol

Abbildung 13 Abhängigkeit der freien Enthalpie der Bildung des Wasserstoffbrückenkomplexes aus dem 1-Aminoalkohol und Morpholin von den E_T -Werten ⁷⁹⁾



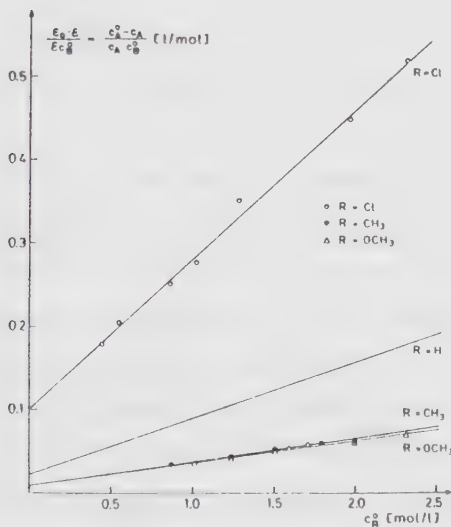
Die E_T -Werte aus ⁷⁹⁾ wurden in die Einheit KJ/mol umgerechnet.

Für den E_T -Wert von o-Dichlorbenzol steht keine Angabe zur Verfügung.

5.1.5 Gleichgewichtskonstanten K_A und K_{65} bei einigen 10-substituierten 9-Anthracencarbaldehyde und Morpholin in Acetonitril

Die erwähnten 10-substituierten 9-Anthracencarbaldehyde verhalten sich in Lösungen von Morpholin in Acetonitril wie 9-Anthracencarbaldehyd. Die dort angewandte experimentelle Technik kann ohne Änderungen auch auf diese Systeme übertragen werden.

Abbildung 14 Abhängigkeit der Gesamtgleichgewichtskonstanten des Systems 10-substituierter 9-Anthracencarbaldehyde/Morpholin von der Konzentration der Base bei $(20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$



Der Darstellung liegen experimentelle Werte von Messungen mit 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd ($R = \text{Cl}$; ○), 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd ($R = \text{CH}_3$; ●) und 10-Methoxy-9-Anthracencarbaldehyd ($R = \text{OCH}_3$; △) zugrunde. Die Gerade für 9-Anthracencarbaldehyd wurde Abbildung 12 entnommen. Wegen des 10^3 bis 10^4 -fachen Überschusses der Base gegenüber den Aldehyden, wurde die Gleichgewichtskonzentration des Morpholins seiner Einwaagekonzentration c_B^0 gleichgesetzt.

Bei jeder Meßreihe ist Gleichung (5,11) erfüllt. Aus den durch lineare Regression ermittelten Steigungen und Achsenabschnitten der Geraden werden die in Tabelle 5 wiedergegebenen Konstanten K_A und K_{65} berechnet.

Tabelle 5: Die Gleichgewichtskonstanten K_A und K_{65} für 10-substituierte 9-Anthracencarbaldehyde und Morpholin in Acetonitril bei $(20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$

R	K_A [1/mol]	$K_A K_{65}$ [1 ² /mol ²]	K_{65} [1/mol]
Cl	$0,10 \pm 0,01$	$0,183 \pm 0,007$	$1,8 \pm 0,2$
H ^{a)}	$0,023 \pm 0,003$		$2,9 \pm 0,3$
CH ₃	$0,008 \pm 0,003$	$0,028 \pm 0,002$	$3,4 \pm 1,6$
OCH ₃	$0,009 \pm 0,003$	$0,027 \pm 0,003$	$3,0 \pm 1,2$

a) vgl. Abschnitt 5.1.4

Der Fehler der Konstanten K_A ist der mittlere Fehler des Achsenabschnittes der Geraden.

Bei der Berechnung des Fehlers der Konstanten K_{65} wird das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz berücksichtigt.

Die Steigung der Geraden ist am größten bei 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd. Sie wird geringer in der Reihenfolge 9-Anthracencarbaldehyd, 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd, 10-Methoxy-9-Anthracencarbaldehyd.

Die Achsenabschnitte für 10-Methyl- und 10-Methoxy-9-Anthracencarbaldehyd sind klein, innerhalb der Fehlergrenze gleich und in der Nähe der durch die Methode gegebenen Meßgrenze.

Entsprechendes gilt für die Abhängigkeit der Konstanten K_A von der Aldehydkomponente die Reihenfolge:

$$K_A (R=\text{OCH}_3), K_A (R=\text{CH}_3) < K_A (R=\text{H}) < K_A (R=\text{Cl}).$$

9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd ist die stärkste Lewisäure der Reihe und daher am besten zur Bildung des 1-Aminoalkohols befähigt. Die Konstante K_A hat bei 10-Methoxy- und 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd einen geringeren Zahlenwert, da der induktive Effekt der Methoxy- beziehungsweise Methylgruppe zu einer Vergrößerung der Elektronendichte am Carbonylkohlenstoffatom beiträgt, und dadurch die Reaktion mit dem Amin erschwert.

Darin besteht auch Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Anderson und Jencks³⁸⁾, die an früherer Stelle diskutiert wurden (vgl. Abb.8).

Im vorliegenden Falle kann allerdings die Gültigkeit einer Hammett-Beziehung nicht mit Sicherheit festgestellt werden a).

Die Anzahl der Meßwerte, und die Tatsache, daß die Zahlenwerte von K_A bei 10-Methoxy- und 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd in der Nähe der von der Methode vorgegebenen Meßgrenze liegen, die mit $K_A = 0,005 \text{ l/mol}$ (vgl. Abschnitt 5.1.3) angegeben wurde, lassen keine weitergehenden Schlüsse zu.

Es muß aber erwähnt werden, daß bei Verwendung der Konstanten von 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd, 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd und 9-Anthracencarbaldehyd mit guter Korrelation eine Reaktionskonstante von $S = 2,03$ berechnet wird. Dieser Wert unterscheidet sich nicht wesentlich von der Reaktionskonstanten für die Bildung des 1-Aminoalkohols aus Semicarbazid und substituierten Benzaldehyden, die Andersen und Jencks³⁸⁾ mit $S = 1,83$ angeben.

a) Nach Norman und Ralph⁸⁰⁾ sind die Substituentenkonstanten für p-substituierte Benzoessäurederivate auch für 10-substituierte 9-Anthracencarbonsäurederivate gültig.

Auch die Reaktionskonstante der Cyanhydrinbildung bei substituierten Benzaldehyden aus kinetischen Messungen⁸¹⁾ von $k = 2,33$ ist vergleichbar.

Bei der Konstanten K_{65} wird ein entgegengesetztes Verhalten beobachtet. Der 1-Aminoalkohol, der sich von 10-Methoxyl-9-Anthracencarbaldehyd ableitet ist ein etwa doppelt so starker Wasserstoffbrückenbildner als der 1-Aminoalkohol aus 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd.

5.2 Säure-Base-Gleichgewichte der als Katalysatoren verwendeten Säuren mit Morpholin

5.2.1 Säure-Base-Gleichgewichte in Acetonitril

Das Verhalten von Säuren gegenüber Basen in dem aprotischen Lösungsmittel Acetonitril ist komplexer als in Wasser.

In Acetonitril sind infolge der geringen Basizität des Lösungsmittels alle Carbonsäuren wesentlich schwächer. Eine einfache quantitative Beziehung zwischen der Stärke von Säuren und Basen in Wasser und Acetonitril besteht nicht⁸²⁾.

Im Mittel sind Carbonsäuren und Phenole in Acetonitril um 14 pK-Einheiten und Kationsäuren um 7,3 pK-Einheiten schwächere Säuren als in Wasser²⁹⁾.

Die geringe Fähigkeit des Acetonitrils, als Protonenakzeptor zu wirken, hat zur Folge, daß die Übertragung von Protonen der Säuren auf das Lösungsmittel von ganz untergeordneter Bedeutung ist.

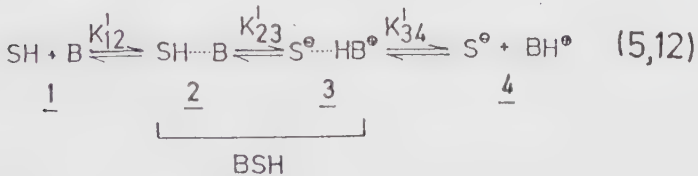
Ein weiterer Unterschied zu dem Verhalten von Säuren und Basen in Wasser ist, wie aus den Arbeiten von Kolthoff^{83,84)} und Coetzee⁸⁵⁾ bekannt ist, das Vorliegen von mehreren sauren und basischen Spezies nebeneinander.

Im einzelnen sind folgende Gleichgewichte von Bedeutung:

- a) Die Übertragung des Protons der Säure SH auf die Base B unter Bildung der konjugaten Base der Säure S und der konjugaten Säure der Base BH ist ein mehrstufiger Prozess.

Ein zunächst gebildeter Wasserstoffbrückenkomplex (2) geht in ein Ionenpaar (3) über. Es zerfällt in die Ionen (4)⁸³⁾.

2 und 3 können in erheblichem Anteil neben den Ausgangs- und Endprodukten vorliegen.



Die Bildungskonstante des Ionenpaares (3), $K_f = K'_{12}K'_{23}$ ist:

$$K_f = \frac{c_{\text{BSH}}}{c_{\text{SH}} c_{\text{B}}} \quad (5,13)$$

Die Dissoziation des Ionenpaares (3) wird durch K_d beschrieben.

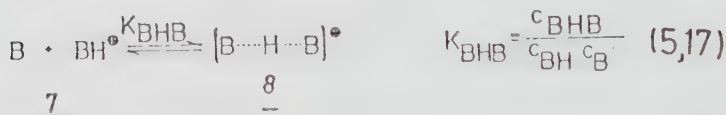
$$K_d = K_{34}^I = \frac{c_S c_{BH}}{c_{BSH}} \quad (5,14)$$

Für die Konstante der Bildung der Ionen (4) aus (1) erhält man:

$$K_S = K_f K_d = \frac{c_{BH} c_S}{c_{SH} c_B} \quad (5,15)$$

- b) Eine weitere Folge der geringen Protonendonator- und Protonenakzeptoreigenschaft des Acetonitrils ist die Bildung von Wasserstoffbrückenkomplexen der Säure SH mit der Anionbase S (6) oder der Kationensäure BH mit der Base B (8).

Solche Wasserstoffbrückenkomplexe werden als homokonjugate Ionen bezeichnet.



Die Bildungskonstante K_{SHS} der Homokonjugation der Säuren liegen um mehrere Größenordnungen über der Bildungskonstanten der Homokonjugation der Base (K_{BHB}), eine Konsequenz aus der schlechten Solvatationseigenschaften des Lösungsmittels für Anionen.

Die als Katalysator verwendeten Säuren wurden nach dem Gesichtspunkt ausgewählt, wie vollständig ihre Säure-Basenverhalten in Acetonitril bekannt ist.

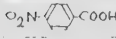
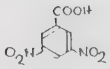
Der Literatur können die pK_a -Werte der Säuren und des Morpholins⁸⁵⁾ die der für Wasser gültigen Definition entsprechen, entnommen werden. Die Differenz des pK_a -Wertes der Base und des pK_a -Wertes der Säure ist $\log K_s$.

$$\log K_s = pK_a(B) - pK_a(SH) \quad (5,18)$$

Ebenfalls bekannt sind K_{SHS} und K_{BHB} ⁸⁵⁾.

Eine Zusammenstellung ist in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6: pK_a -Werte und Konjugationskonstanten einiger Säuren und des Morpholins in Acetonitril

Säure oder Base	pK_a in CH_3CN	K_{SHS} bzw. K_{BHR} [l/mol]	Methode	Literaturzeit
	16,61	10	potentiometrisch ^{a)}	82
	20,1	4000	potentiometrisch ^{a)}	86
	18,7	6300	potentiometrisch ^{a)}	85
	17,2 ^{b)} 16,9 ^{c)} 17,0 ^{d)}	10000 - 15000	b)konduktometrisch c)potentiometrisch d)spektrometrisch	86
		17000	Löslichkeit	87,88
	16,9 ^{b)} 16,7 ^{c)} 16,95 ^{d)}	$2000 \pm 400^e)$	b)konduktometrisch c)potentiometrisch d)spektrometrisch e) Löslichkeit	86
		800 - 1500	konduktometrisch	89
HBr	5,5		spektrometrisch	90
	22,7	6500	(f)	

a) Potentiometrische Messungen wurden mit der Glaselektrode durchgeführt

f) Nach Kolthoff und Chantooni⁹¹⁾ gilt für die Konjugationskonstanten der Phenole die Hammett-Gleichung

$$\log (K_{HS}) = -1,28 \sigma + 4,66$$

K_{SHS} wurde daraus berechnet unter Verwendung von $\sigma_{CN} = +0,66$ ⁹²⁾.

Zur vollständigen Kenntnis des komplexen Säure-Base - Gleichgewichtssystems bedarf es noch der Bestimmung der Konstanten K_f oder K_d . Darüber wird in den folgenden Abschnitten berichtet.

5.2.2 Spektroskopische Bestimmung der Konstanten der Bildung des Ionenpaares aus Benzoessäure und Morpholin

Nach Gleichung (5,18) errechnet sich für diesen Fall $K_s = 8,1 \cdot 10^{-5}$.

Eine Folge der geringen Größe von K_s ist die überwiegende Bildung von Ionenpaaren, wenn zu einer Lösung von Benzoessäure in Acetonitril Morpholin hinzugefügt wird. Beispielsweise beträgt der Anteil der freien und konjugaten Ionen nur 2 bis 3 % der Ionenpaare, wenn die Konstante K_f einen Wert zwischen 200 und 500 l/mol annimmt.

Dies läßt eine Bestimmung von K_f auf der Grundlage der Gleichung (5,19) als möglich erscheinen.



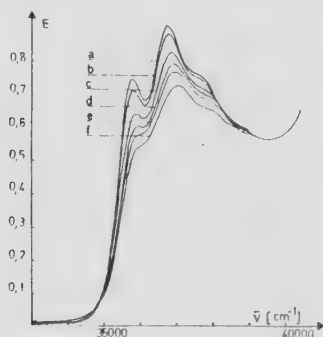
Die Anwendung spektroskopischer Methoden bei der Durchführung erfordert auch einen deutlichen Unterschied in den Spektren von Säuren und Ionenpaaren.

Benzoessäure absorbiert in Acetonitril oberhalb von 34000 cm^{-1} .

Das Spektrum zwischen 34500 cm^{-1} und 40000 cm^{-1} zeichnet sich durch Maxima bei 35900 und 36800 cm^{-1} , Minima bei 36100 cm^{-1} und 39500 cm^{-1} und eine Schulter bei 37600 cm^{-1} aus.

Bei Zugabe zunehmender Mengen einer Base entwickelt sich das längstwellige Maximum zu einer Schulter, während das Maximum bei 36800 cm^{-1} gering hypsochrom verschoben wird (Abb. 15).

Abbildung 15 UV-Spektrum der Benzoesäure in Acetonitril und in Lösungen von Morpholin in Acetonitril



Bedingungen: $(20,0 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$, $d = 0,5\text{ cm}$, Ionenstärke $0,1\text{ mol/l}$

(a) Benzoesäure, Konzentration: $2,06 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$

(b) Einwaagekonzentration des Morpholins $c_B^0 = 2,77 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$

(c) $= 1,95 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$

(d) $= 2,96 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$

(e) $= 3,84 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$

(f) $= 5,28 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$

Abbildung 15 verdeutlicht den günstigen Bereich der Bestimmung von K bei 35800 cm^{-1} , 35000 cm^{-1} und 36000 cm^{-1} .

Vorversuche, die nachfolgend beschrieben sind, können zeigen, ob die Vernachlässigung der Ionenbildung gerechtfertigt ist.

- a) Handelt es sich bei einem Gleichgewicht um eine einfache Assoziation, ist die Bestimmung der zugehörigen Gleichgewichtskonstanten mit der Hildebrand-Benesi-Gleichung⁹³⁾ möglich, wenn der Extinktionskoeffizient des Assoziates bekannt ist oder wenn eine Komponente in großem Überschuß vorliegt.

Zwar sind bei dem hier interessierenden System beide Bedingungen nicht erfüllt, aber eine Abschätzung des Extinktionskoeffizienten des Ionenpaares bei der zur Messung ausgewählten Wellenzahl sollte zur Ermittlung eines ungefähren Werts von K_f genügen.

Hierzu wird Gleichung (5,20) angewendet⁶⁴⁾.

$$\frac{c_B^0}{E-E_0} = \frac{1}{K_f} \cdot \frac{1}{E_\infty-E} + \frac{c_B^0}{E_\infty-E_0} \quad (5,20)$$

$E-E_0$: Extinktionsabnahme bei der Zugabe von Morpholin

E : Extinktion bei vollständigem Umsatz von SH zu BSH

Die Auftragung von $\frac{c_B^0}{E-E_0}$ gegen $\frac{1}{E_\infty-E}$ ist linear, wenn der

Extinktionskoeffizient des Ionenpaares bei 35800 cm^{-1} mit

$\epsilon_\infty = 330 \text{ l/mol cm}$ angenommen wird (Abb. 16a).

- b) Das zweite Kriterium, das angewendet werden kann, wurde von Blume, Lachmann, Mauser und Polster⁹⁴⁾ vorgeschlagen.

Bei Vorliegen eines 1:1 Assoziates wird erwartet, daß die durch die Zugabe einer selbst nicht absorbierenden Komponente hervorgerufenen Änderungen im Spektrum bei verschiedenen Wellenlängen zueinander proportional sind.

Abb. 16b zeigt, daß eine Geradenschar erhalten wird, wenn man die durch Morpholin verursachte Extinktionsabnahme bei 35800 cm^{-1} mit der Abnahme bei 36000 cm^{-1} , 35000 cm^{-1} oder 39000 cm^{-1} vergleicht

Abbildung 16 Diagramme zur Überprüfung der Zulässigkeit der Bestimmung der Bildungskonstanten des Ionenpaares bei Benzoessäure und Morpholin über ein 1:1 Gleichgewicht.



- a) Auswertung der Hildebrand-Benesi-Gleichung³⁹⁾, in der bei R. Winkler⁶⁴⁾ dargestellten Form (Gleichung 5,20).
Eingetragen sind die Meßwerte bei 35800 cm^{-1} .
Als abgeschätzter Extinktionskoeffizient des Ionenpaares wird $\epsilon_{\infty} = 330\text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ verwendet.
- b) Extinktionsdifferenzdiagramm⁹⁴⁾
Auf der Ordinate sind die Differenzen der Extinktionskoeffizienten der Bezugswellenzahl 35800 cm^{-1} zwischen basenfreien Lösungen und Lösungen, die Morpholin in unterschiedlicher Konzentration enthalten, aufgetragen.
Auf der Abszisse sind die analog definierten Differenzen der Extinktionskoeffizienten bei der Wellenzahl $\bar{\nu}$ registriert.

Nach Bestätigung der Gleichung (5,19) kann die Bestimmung von K_f durchgeführt werden. Dazu müssen Meßlösungen unter Schutzgas hergestellt werden, die etwa 10^{-3} mol/l Morpholin enthalten.

Abschnitt 8.2 und Tabelle 15 informieren im Einzelnen darüber.

Die Berechnung von K_f aus den Meßergebnissen erfolgt mit Hilfe eines allgemeinen Least-squares-Programm⁹⁵⁾. Die hierzu verwendete Bestimmungsfunktion erhält man auf folgende Weise:

Für K_f gilt:

$$K_f = \frac{c_{BSH}}{c_{SH}c_B} = \frac{c_{BSH}}{(c_{SH}^0 - c_{BSH})(c_B^0 - c_{BSH})} \quad (5,21)$$

Gleichung (5,21) wird nach c_{BSH} aufgelöst. c_{BSH} wird durch den sich aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz ableitenden Zusammenhang (5,22)

ersetzt.
$$E - E_0 = c_{BSH}(\epsilon_{BSH} - \epsilon_{SH}) \quad (5,22)$$

Gleichung (5,23) stellt die Bestimmungsfunktion für die gleichzeitige Anpassung von K_f und ϵ_{BSH} an die Meßwerte dar.

$$E - E_0 = \frac{1}{2}(\epsilon_{BSH} - \epsilon_{SH})(c_B^0 + c_{SH}^0 + K_f^{-1}) - \frac{1}{2}(\epsilon_{BSH} - \epsilon_{SH}) \sqrt{(c_B^0 - c_{SH}^0)^2 + 2K_f^{-1}(c_{SH}^0 + c_B^0) + K_f^{-2}} \quad (5,23)$$

Nach Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhält man mit Hilfe von Gleichungen (5,23) mit den bei $\tilde{\nu} = 35800 \text{ cm}^{-1}$ gemessenen Extinktionsdifferenzen (Tab. 15) als besten Wert von K_f

$$K_f = (250 \pm 30) \text{ l/mol}$$

$(\epsilon_{BSH} - \epsilon_{SH})$ wird zu $-(400 \pm 20) \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ berechnet.

Durch eine getrennte Messung an morpholinfreien Lösungen wird der Extinktionskoeffizient der Benzoesäure $\epsilon_{SH} = 720 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ bestimmt. Für den Extinktionskoeffizienten des Ionenpaares, ϵ_{BSH} erhält man daher:

$$\epsilon_{BSH} = (320 \pm 20) \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$$

5.2.3 Die Konstante der Ionenpaarbildung bei p-Cyanphenol und Morpholin

Die Argumente und Beobachtungen, die bei Benzoesäure die Bestimmung von K_f auf der Grundlage eines einfachen 1:1-Assoziates ermöglichten, lassen sich auf p-Cyanphenol anwenden.

Der pK_a -Wert in Acetonitril beträgt 22,7 (Tabelle 6). K_s hat den Zahlenwert $8,1 \cdot 10^{-7}$.

Beide Zahlenwerte besagen, daß p-Cyanphenol eine um den Faktor von 100 schwächere Säure ist als Benzoesäure.

Die Extinktion der ansteigenden Flanke des Spektrums von p-Cyanphenol oberhalb 31000 cm^{-1} nimmt mit steigender Morpholinkonzentration zu.

Gute Meßbedingungen sind bei $33\,000 \text{ cm}^{-1}$ und $34\,000 \text{ cm}^{-1}$ gegeben.

Bei diesen Wellenzahlen wurden die Gleichgewichtsmessungen an Lösungen, in die soviel p-Cyanphenol eingewogen wurde, daß die Säurekonzentration $c_{SH}^0 = 2,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ betrug, vorgenommen. Die Morpholinkonzentration wurde von $c_B^0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ bis $c_B^0 = 10^{-2} \text{ mol/l}$ (Tabelle 15) gesteigert.

Die Berechnung von K_f führte zu den folgenden Ergebnissen
(bezüglich des Parameters K_f bei $33\,000\text{ cm}^{-1}$ und $34\,000\text{ cm}^{-1}$
übereinstimmend:

$$K_f = (220 \pm 20) \text{ l/mol}$$

$$(\epsilon_{\text{BSH}} - \epsilon_{\text{SH}}) = (135 \pm 20) \text{ l/mol cm bei } 33\,000\text{ cm}^{-1}$$

$$(\epsilon_{\text{BSH}} - \epsilon_{\text{SH}}) = (345 \pm 35) \text{ l/mol cm bei } 34\,000\text{ cm}^{-1}$$

5.2.4 Konstante der Ionenpaarbildung bei Salicylsäure und Morpholin

Salicylsäure ist eine stärkere Säure als Benzoesäure. Die dort angewandte Näherung (5,19) ist, wie orientierende Versuche zeigten, nicht mehr zulässig. Vielmehr muß bei der Bestimmung von K_f zusätzlich berücksichtigt werden, daß das Ionenpaar in freie Ionen entsprechend Schema (5,12) zerfällt. Der Versuch, dies durch Berechnung aus spektroskopischen Messungen bei Kenntnis von K_s und K_{SHS} unter der Bedingung minimaler Fehlerquadrate durchzuführen, scheitert.

Wenn von einer Bestimmungsfunktion ausgegangen wird, die als Parameter die Konstante K_f , den Extinktionskoeffizienten des Ionenpaares ϵ_{BSH} und den Extinktionskoeffizienten des Säureanions ϵ_s , enthält, erweist sich, daß K_f über weite Bereiche frei wählbar bleibt, wobei die Anpassung an die Meßdaten durch Korrektur an ϵ_{BSH} und ϵ_s erfolgt.

Bei Vergleich der UV-Spektren von Kaliumsalicylat und Salicylsäure wird jedoch eine Beobachtung gemacht, die die Ermittlung von K_f ermöglicht.

Zwischen 26500 cm^{-1} und 27500 cm^{-1} wird bei Kaliumsalicylat deutlich Absorption beobachtet, während die reine Säure hier nicht absorbiert.

Gibt man zu einer Lösung des Salzes reine Salicylsäure, nimmt die Extinktion als Folge der Bildung des homokonjugaten Anions, das hier ebenfalls nicht absorbiert, ab. Es ist daher möglich, in diesem Wellenzahlenbereich die Konzentration des Salicylatanions im Gleichgewicht zu messen und unter Berücksichtigung der Gleichungen (5,12 5,16 5,17) auf K_f zu schließen.

Aus den Zahlenwerten, die im experimentellen Teil in Tabelle 16 zusammengefaßt sind, errechnet sich K_f jedoch nur mit mäßiger Genauigkeit zu

$$K_f = (460 \pm 240) \text{ l/mol.}$$

5.2.5 Säure-Base-Gleichgewichtskonstanten bei Bromwasserstoffsäure und Morpholin

Für die Konstante K_s bei Bromwasserstoffsäure (vgl. Tab. 6) errechnet sich nach Gleichung (5,18) der große Zahlenwert von $K_s = 1,3 \cdot 10^{11}$.

Die Konstante der Ionenpaarbildung ist im Rahmen der Arbeit nicht von Bedeutung, da praktisch ausschließlich freie und konjugate Ionen vorliegen.

5.2.6 Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen

Für die Auswertung der kinetischen Experimente ist die Kenntnis der Konzentrationen aller im Gleichgewicht vorliegenden Säuren, Basen, Ionenpaare, freier und konjugater Ionen notwendig.

Zu ihrer Berechnung müssen neben allen Gleichgewichtskonstanten die analytischen Konzentrationen von Säure (c_{SH}^0) und Morpholin (c_B^0) bekannt sein.

Dann stehen zur Bestimmung der Konzentration der Säure im Gleichgewicht, c_{SH} , der Konzentration des Morpholins im Gleichgewicht, c_B , des Ionenpaares, c_{BSH} , des freien Säureanions c_S , der freien konjugaten Säure des Morpholins c_{BHB} neben den Gleichungen (5,18; 5,15; 5,16; und 5,17) die Massenerhaltungsbedingung für die Säure (5,24), die Massenerhaltungsbedingung für Morpholin (5,26) und die Bedingung der elektrischen Neutralität der Lösung (5,26) zur Verfügung.

$$c_{SH}^0 = c_{SH} + c_{BSH} + c_S + 2c_{SHS} \quad (5,24)$$

$$c_B^0 = c_B + c_{BSH} + c_{BH} + 2c_{BHB} \quad (5,25)$$

$$c_{BH} + c_{BHB} = c_S + c_{SHS} \quad (5,26)$$

Die genannten Gleichungen stellen ein nichtlineares Gleichungssystem dar; sie beschreiben das komplexe Säure-Base-Gleichgewichtssystem vollständig.

Die Lösung des Gleichungssystems erfolgt durch ein iteratives Verfahren, das nachfolgend beschrieben wird.

In einem Schritt nullter Näherung werden für c_{SH} , c_S , c_{BSH} und c_B Zahlenwerte berechnet, die in der Nähe der erwarteten Lösungen liegen. Die Bedingung, daß die Morpholinkonzentrationen stets wesentlich größer sind als die Einwaagekonzentrationen der Säure c_{SH}^0 und die Bildung der Ionenpaare stark exergonisch ist, ermöglicht $c_{BSH} \approx c_{SH}^0$ und $c_B \approx c_B^0$ zu setzen.

Mit Gleichung (5,13) erhält man:^{a)}

$$c_{SH}^{(o)} = \frac{c_{SH}^0}{K_f c_B^0} \quad (5,27)$$

Unter Vernachlässigung der Homokonjugation berechnet sich c_S aus (5,15) mit der Neutralitätsbedingung $c_B = c_{BSH}$:

$$c_S^{(o)2} = K_S c_{SH}^{(o)} c_B^0 \quad (5,28)$$

Weitere Zahlenwerte nullter Näherung erhält man für c_{BSH} aus (5,24) und für c_B aus (5,25).

$$c_{BSH}^{(o)} = c_{SH}^0 - c_{SH}^{(o)} - c_S^{(o)} \quad (5,29)$$

$$c_B^{(o)} = c_B^0 - c_{BSH}^{(o)} - c_S^{(o)} \quad (5,30)$$

Bei dem weiteren iterativen Prozess werden Gleichungen (5,31) bis (5,34) verwendet.

Zum Beispiel gilt für den i-ten Iterationsschritt.

a) Die in Klammer gesetzten hochgestellten Ziffern bezeichnen den Grad der Näherung.

$$c_{SH}^{(i)} = \frac{c_{BSH}^{(i-1)}}{K_f c_B^{(i-1)}} \quad i=1,n \quad (5,31)$$

$$c_S^{(i)2} = K_S c_{SH}^{(i)} c_B^{(i-1)} \quad i=1,n \quad (5,32)$$

$$c_{BSH}^{(i)} = c_{SH}^o - c_{SH}^{(i)} - c_S^{(i)} \quad i=1,n \quad (5,33)$$

$$c_B^{(i)} = c_B^o - c_{BSH}^{(i)} - c_S^{(i)} \quad i=1,n \quad (5,34)$$

Man nähert sich dem wahren Wert an, bis die Änderungen von zwei aufeinanderfolgenden Schritten bei der Berechnung von c_{SH} weniger als 0,1% beträgt.

Das Konvergenzkriterium lautet also

$$\left| \frac{c_{SH}^{(n-1)} - c_{SH}^{(n)}}{c_{SH}^{(n)}} \right| \leq 0,001 \quad (5,35)$$

Es wurde bei den Rechnungen, die mit Hilfe eines FORTRAN-Programms am Rechenzentrum der Universität durchgeführt wurden, nach drei bis zehn Iterationsschritten erreicht.

Anschließend führt man unter Verwendung von (5,16) und (5,17) die Homokonjugation des Säureanions und des Morpholins ein. Sie bewirken nur eine geringe Korrektur der unter ihrer Vernachlässigung berechneten Werte von c_{SH} , c_{BSH} und c_S .

Das Schema der verwendeten Gleichungen wird erweitert.

Für den j-ten Iterationsschritt, $n < j < V$, gilt zum Beispiel.

$$c_{SH}^{(n+j)} = \frac{c_{BSH}^{(n+j-1)}}{K_f c_B^{(n+j-1)}} \quad j = 1, \text{V} \quad (5,36)$$

$$c_S^{(n+j)2} = K_S c_{SH}^{(n+j)} c_B^{(n+j-1)} \quad j = 1, \text{V} \quad (5,37)$$

$$c_{SHS}^{(n+j)} = K_{SHS} c_{SH}^{(n+j)} c_S^{(n+j)} \quad j = 1, \text{V} \quad (5,38)$$

$$c_{BH}^{(n+j)} = \frac{(c_S^{(n+j)} + c_{SHS}^{(n+j)})}{1 + K_{BHB} c_B^{(n+j-1)}} \quad j = 1, \text{V} \quad (5,39)$$

$$c_{BHB}^{(n+j)} = K_{BHB} c_{BH}^{(n+j)} c_B^{(n+j-1)} \quad j = 1, \text{V} \quad (5,40)$$

$$c_B^{(n+j)} = c_B^0 - c_{BSH}^{(n+j)} - c_{BH}^{(n+j)} - 2c_{BHB}^{(n+j)} \quad j = 1, \text{V} \quad (5,41)$$

Die Ergebnisse dieses Verfahrens für die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen der Lösungen für die kinetischen Messungen sind in den entsprechenden Tabellen im experimentellen Teil (Tabelle 19 und Tabelle 20) zu finden.

5.2.7 Die Konstanten der Ionenpaarbildung bei p-Nitrobenzoesäure und 3,5-Dinitrobenzoesäure

Die Stärke von p-Nitrobenzoesäure liegt zwischen der von Benzoesäure und Salicylsäure, während die Säurestärke von 3,5-Dinitrobenzoesäure mit letzterer vergleichbar ist.

Bei beiden Säuren treten die Schwierigkeiten bei der Bestimmung von K_f , die im Rahmen der Ionenpaarbildung der Salicylsäure mit Morpholin dargelegt wurden, ebenfalls auf.

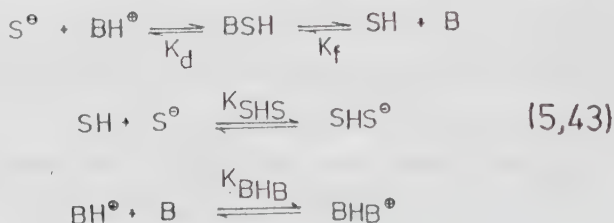
Auch die Möglichkeit, durch spektroskopische Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration des Säureanions oder eines anderen Reaktanten zum Ziel zu gelangen, besteht hier nicht. Ein Vergleich der UV-Spektren von Salz und Säure zwischen 24000 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} führt in beiden Fällen zu dem Schluß, daß es keinen Bereich gibt, bei dem nur eine Spezies absorbiert.

Ein Weg, die Konstanten K_f bei diesen beiden Säuren wenigstens näherungsweise zu ermitteln, eröffnet sich aber durch Messung der Löslichkeitsunterschiede von Morpholinium-p-Nitrobenzoat beziehungsweise Morpholinium-3,5-Dinitrobenzoat zwischen reinem Acetonitril und Acetonitril, das zusätzlich Morpholin enthält.

Die Konzentration von Morpholiniumionen und Säureanionen werden bei gesättigten Lösungen dieser Salze durch die Löslichkeitsprodukte (L) bestimmt.



Die Gleichgewichte des Systems Säure und Morpholin stellen sich in der von den Schemata (5,12), (5,16) und (5,17) wiedergegebenen Weise unter Bildung von Ionenpaar (BSH), freier Säure (SH), freier Base (B), des homokonjugaten Anions der Säure (SHS) und dem Homokonjugaten des Morpholins (BHB) ein.



Die Konzentration des Ionenpaares (BSH) steht über das Dissoziationsgleichgewicht, dem die Gleichgewichtskonstante K_d zugeordnet ist, mit den Konzentrationen der Ionen $S^{\ominus}$ und $BH^{\oplus}$ im Zusammenhang und stellt daher ebenfalls eine Konstante dar.

$$K_d = \frac{c_{S^{\ominus}} c_{BH^{\oplus}}}{c_{BSH}} \quad ; \quad c_{BSH} = \frac{L}{K_d} = \text{const.} \quad (5,44)$$

Aus Gleichung (5,45) folgt darüber hinaus die Konstanz des Produktes aus den Konzentrationen von freier Base und freier Säure:

$$K_f = \frac{c_{BSH}}{c_{SH} c_B} \quad ; \quad c_{SH} c_B = \frac{c_{BSH}}{K_f} = \text{const.} \quad (5,45)$$

Ohne Berücksichtigung der Homokonjugation sind bei den Versuchen in reinem Lösungsmittel beide Konzentrationen gleich ($c_{SH} = c_B$). Für den Fall, daß die Homokonjugationsgleichgewichte nur eine untergeordnete Rolle spielen, läßt sich K_f nach einer einfachen Gleichung, die nachstehend abgeleitet wird, aus dem Löslichkeitsunterschied

$(\Delta SH = (c_{SH}^0)_{c_B=0} - (c_{SH}^0)_{c_B})$ zwischen Lösungen mit und ohne Morpholinzusatz bestimmen.

In Lösungen, die Morpholin in der Konzentration c_B enthalten, ändert sich die Konzentration der freien Säure gegenüber ihrer Konzentration in reinem Lösungsmittel um ΔSH . Aus (5,45) wird daher:

$$(c_{SH} - \Delta SH)(c_B + c_B^0 - \Delta SH) = \text{const.} = c_{SH}c_B = x_f^2 \quad (5,46)$$

Da c_S , c_{BH} und c_{BSH} durch Zugabe von Morpholin nicht verändert werden können, kann sich x_f nur auf die freie Säure beziehen. Es gilt also $x_f = (c_{SH})_{c_B=0}$

Gleichung (5,46) wird nach x_f aufgelöst:

$$x_f = \frac{\Delta SH(c_B^0 - \Delta SH)}{c_B^0 - 2\Delta SH} \quad (5,47)$$

Unter Anwendung der Massenerhaltungsbedingung für die Säure

$c_0 = (c_{SH})_{c_B=0} + (c_{BSH})_{c_{B=0}} + (c_S)_{c_B=0}$ in der $(c_{BSH})_{c_B=0}$ und $(c_S)_{c_B=0}$ ersetzt werden durch

$$(c_{BSH})_{c_B=0} = K_f(c_{SH})_{c_B=0} \quad \text{und} \quad (c_S)_{c_B=0} = \sqrt{K_s} (c_{SH})_{c_B=0}$$

kann K_f nach Gleichung (5,48) berechnet werden.

$$K_f = \frac{c_0 - (1 + \sqrt{K_s})(c_{SH})_{c_B=0}}{(c_{SH})_{c_B=0}^2} \quad (5,48)$$

Bei den Löslichkeitsversuchen, die im experimentellen Teil unter (8.4) beschrieben sind und deren Ergebnisse Tabelle 17 entnommen werden können, wurden als besten Wert für K_f bei p-Nitrobenzoesäure

$K_f = (2500 \pm 1000) \text{ l/mol}$ und bei 3,5-Dinitrobenzoesäure $(37000 \pm 16000) \text{ l/mol}$ berechnet.

Die Vernachlässigung der Homokonjugation ist allerdings eine fragwürdige Näherung.

Die homokonjugaten Ionen liegen normalerweise in Konzentrationen vor, die mit der Konzentration der freien Säure vergleichbar sind.

Bei der Erweiterung des beschriebenen Auswertungsverfahrens auf diesen Fall erhält man Polynome höheren Grades, da einerseits die Bedingung $c_{SH} = c_B$ nicht mehr gilt, sondern durch $c_{SH} + c_{SHS} = c_B + c_{BHB}$ ersetzt werden muß und somit Gleichung (5,46) nicht mehr eine, sondern zwei Unbekannte enthält und andererseits die zur Berechnung von K_f vorausgesetzte Massenerhaltungsbedingung um die doppelte Konzentration des homokonjugaten Anions erweitert werden muß^{a)}.

a) zum Beispiel bei $K_{BHB}c_B \ll 1$: Ersetzen von c_{SHS} in $c_{SH} + c_{SHS} = c_B$

führt zu:

$$c_B = c_{SH} \left(1 + \frac{K_{SHS}K_S c_{SH} c_B}{\sqrt{K_S c_{SH} c_B} (1 + K_{SHS} c_{SH})} \right)$$

dies ist in Gleichung (b) zu berücksichtigen.

$$\Delta SH^2 = \Delta SH(c_{SH} + c_B + c_B^0) + c_{SH} c_B^0 = 0 \quad (b)$$

Sodann ist K_f über (c)

$$c_0 = K_f c_{SH} c_B + c_{SH} \cdot \frac{K_S c_{SH} c_B}{c_{BH}} + 2K_{SHS} K_S c_{SH}^2 c_B \frac{1}{c_{BH}} \quad (c)$$

zu ermitteln, wobei noch c_{BH} durch c_{SH} und c_B ausgedrückt werden muß.

Zu einem eindeutigen Ergebnis gelangt man aber auch, wenn folgendes Verfahren angewendet wird:

Da die Konzentrationen der Ionen S und BH von der Größe der Konstanten K_f mit bestimmt werden, hängt der Wert des Löslichkeitsproduktes $(L)^{a)}$ von dieser Konstanten ab. Wählt man zum Beispiel eine Konstante, die nicht dem wahren Wert entspricht, ändert sich das Löslichkeitsprodukt systematisch, wenn innerhalb einer Meßreihe die Konzentration der Base vergrößert wird. Dagegen sollte - experimentelle Streuung nicht berücksichtigt - bei dem wahren Wert von K_f das Löslichkeitsprodukt bei jeder Morpholinkonzentration denselben Wert annehmen.

Die relative Standardabweichung des Löslichkeitsproduktes, die entsprechend Gleichung (5,49) definiert ist, ist daher ein Maß dafür, ob der Zahlenwert für die Konstante K_f dem wahren Wert entspricht.

$$S_L = \left(\frac{1}{n-2} \sum [L(i) - L(1)]^2 \right) ; S_{L,rel} = \frac{S_L}{L(1)} \cdot 100 \% \quad (5,49)$$

($L(1)$: Löslichkeitsprodukt in reinem Lösungsmittel)

Auf der Grundlage des im vorigen Abschnitt beschriebenen iterativen Verfahrens wurden daher bei verschiedenen vorgegebenen Werten von K_f die Löslichkeitsprodukte $L(i)$ berechnet.

Bei den Meßergebnissen mit 3,5-Dinitrobenzoesäure erhält man minimale relative Standardabweichung ($S_{L,rel}$) von 1,6% bei $K_f = 110\,000 \text{ l/mol}$.

a) berechnet aus den experimentellen Ergebnissen

Der auf dem gleichen Weg ermittelte beste Wert von K_f bei p-Nitrobenzoesäure liegt bei $K_f = 3100 \text{ l/mol}$, mit $S_{L,rel} = 2,5\%$.

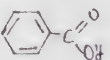
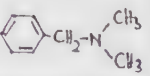
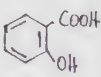
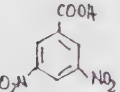
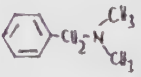
Beide Zahlenwerte sind größer als die auf der Grundlage von Gleichung (5,48) bestimmten.

Durch Einführung der Homokonjugation wird demnach eine größere Konstante K_f berechnet als bei ihrer Vernachlässigung. Wenn berücksichtigt wird, daß bei den durch das heterogene System festgelegten Konzentrationen von S, BH und BSH das Homokonjugationsgleichgewicht zu einer Verringerung der Konzentration an freier Säure führt, wodurch sich der Zahlenwert von K_f vergrößert, werden diese Zusammenhänge verständlich.

5.2.8 Vergleich der Bildungskonstanten der Ionenpaare aus substituierten Benzoessäuren und Morpholin mit Literaturangaben

Zahlenwerte über Bildungskonstanten der Ionenpaare aus substituierten Benzoessäuren und Morpholin liegen nicht vor. Auch sind Angaben über entsprechende Konstanten mit anderen Basen nicht sehr zahlreich. Alle zur Verfügung stehenden Daten gehen auf Kolthoff⁸⁹⁾ und Mitarbeiter und Coetzee und Mitarbeiter⁸⁶⁾ zurück. In Tabelle 7 sind einige Beispiele aus früheren Arbeiten angeführt.

Tabelle 7: Konstanten K_f einiger substituierten Benzoessäuren/Basen-Paare nach Messungen von Kolthoff und Mitarbeiter, Coetzee und Mitarbeiter

Säure	Base	pK_a (H_2O)	K_f l/mol ^{b)}	Literatur-zitat
		8,8	90	86
p-Nitro-Benzoessäure	S. O.	8,8	120 - 270	86
	4-Picolin Dibutylamin Tributylamin	6,0	45 - 51 445 - 570 ^{a)} 970 - 850 ^{a)}	86 89
	Tributylamin	10,74 ⁹⁰⁾	2300	88
		8,8	3700; 4900	96
	4-Picolin	6,03 ⁹¹⁾	60	96

a) berechnet aus K_s und den im Zitat angegebenen Werten von K_d

b) bei 25°C

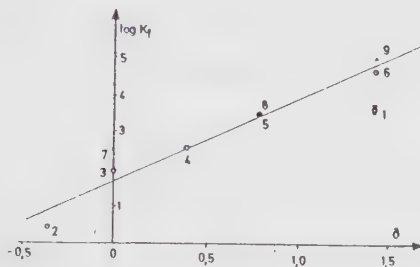
Chantooni und Kolthoff ⁹⁷⁾ berichten darüberhinaus in einer neueren Arbeit von der Gültigkeit einer Hammett-Gleichung, wenn als Basen N,N-Dimethylbenzylamin und Tetramethylguanidin verwendet werden.

Bei beiden Serien ist der ρ -Parameter innerhalb der Fehlergrenze gleich und beträgt im Mittel 2,2. Für die erstgenannte Base, deren Stärke mit Morpholin vergleichbar ist, lautet die lineare Hammett-
beziehung.

$$\text{Log } K_f = 2,1 \rho + 1,7 \quad (5,50)$$

Abbildung 17, bei der diese Angabe berücksichtigt wurde, zeigt im Vergleich dazu die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Ionenpaarbildungskonstanten mit Benzoesäure, p-Nitrobenzoesäure und 3,5-Dinitrobenzoesäure.

Abbildung 17 Hammett-Beziehung für Ionenpaarbildungskonstanten in Acetonitril



Symbole: (●) Angabe aus der Literatur

(▲) Ergebnisse eigener experimenteller Arbeit

Die Gleichung der eingetragenen Geraden ist Gleichung (5.50)

- (1) : 3,5-Dinitrobenzoesäure/N,N-Dimethylbenzylamin
Angabe aus 96) von 1965
- (2) bis (6): aus 97) mit N,N-Dimethylbenzylamin als Base,
 (2): p-Hydroxybenzoesäure, (3): Benzoessäure
 (4): m-Brombenzoesäure, (5): p-Nitrobenzoesäure
 (6): 3,5-Dinitrobenzoesäure
- (7) bis (9): mit Morpholin als Base
 (7): Benzoessäure
 (8): p-Nitrobenzoesäure
 (9): 3,5-Dinitrobenzoesäure

Alle Konstanten mit Morpholin als Base sind größer als die Konstanten mit der Base N,N-Dimethylbenzylamin, obwohl Morpholin in Wasser eine geringfügig schwächere Base als das Benzylamin-derivat ist. Es besteht die Vermutung, daß dieser Effekt auf die durch die geminalen Methylgruppen verursachte sterische Hinderung bei der letztgenannten Base zurückzuführen ist.

Die Konstanten mit der Base Morpholin erfüllen aber auch eine zu der Hammettgleichung (5,50) analoge Beziehung. Die Streuung der Stützstellen um eine Gerade mit $\rho = 2,16$ ist insgesamt nicht größer als bei der zitierten Arbeit ⁹⁷⁾.

Das Ergebnis der Messung der Ionenpaarbildungskonstanten bei Salicylsäure wurde nicht in diese Betrachtung miteinbezogen, da die Stabilität des Ionenpaares infolge intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe und der Hydroxylgruppe vermindert ist ⁸⁹⁾ und deshalb die Korrelation (5,50) nicht erfüllt sein kann.

6. Kinetik

6.1 Durchführung der kinetischen Experimente

6.1.1 Analytische Konzentrationen von Aldehyd und Morpholin bei den kinetischen Messungen

Aus dem vorigen Kapitel geht hervor, daß alle 9-Anthracencarbaldehyde bei geringeren Wellenzahlen absorbieren als die sich von ihnen ableitenden 1-Aminoalkohole und Morpholin.

Die Aldehydkomponenten eignen sich daher gut zur Registrierung des Relaxationsvorganges.

Da hierfür photometrische Methoden in Betracht kommen, müssen die Meßlösungen optisch ausreichend durchlässig sein. Bei einem anzustrebenden Extinktionsbereich von 0,8 bis 2,0 sind dazu $2 - 5 \cdot 10^{-4}$ molare Aldehydlösungen erforderlich.

Außerdem muß die Konzentrationsänderung des Aldehyds nach Auslösen des Temperatursprunges möglichst groß sein, um aus der Relaxationsfunktion die Relaxationszeit ermitteln zu können, ohne daß ein ungünstiges Signal/Rauschverhältnis die Genauigkeit des Ergebnisse allzusehr beeinträchtigt.

Die Einhaltung dieser Bedingung kann durch geeignete Wahl der Morpholinkonzentration erfolgen.

Da die Gleichgewichtskonstante K_A kleiner als 1 ist, werden zur Erreichung günstiger Amplituden verhältnismäßig große Morpholinkonzentrationen benötigt.

Zur Verdeutlichung dessen sei eine Abschätzung bei Vernachlässigung des Wasserstoffbrückengleichgewichtes und unter Verwendung der Amplitudenfunktion für ein einfaches 1:1-Assoziat durchgeführt.

Mit $c_A \ll c_B$ und somit $c_B \approx c_B^0$ erhält man für Γ aus Gleichung (3,14)

$$\Gamma = \frac{K_A c_A^0 c_B^0}{(1 + K_A c_B^0)^2} \quad (6,1)$$

Dabei wurde berücksichtigt, daß $c_A = \frac{c_A^0}{1 + K_A c_B^0}$ ist

Die Amplitude ist maximal, wenn die Funktion Γ/c_A^0 ein Maximum erreicht, die Ableitung der Funktion nach c_B^0 also gleich Null ist.

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Morpholinkonzentration gleich dem Kehrwert der Konstanten K_A ist.

$$\frac{\Gamma}{c_A^0} = \text{Maximum für } c_B^0 = \frac{1}{K_A} \quad (6,2)$$

Mit $K_A = 0,023 \text{ l/mol}$ errechnet sich ein Zahlenwert von 43,5 mol/l.

Er ist natürlich nicht realisierbar und angesichts der groben Näherung auch nur dahingehend zu deuten, daß die Morpholinkonzentration so groß wie möglich gehalten werden sollte.

Für die geplanten Experimente sollten daher Lösungen geeignet sein, deren Morpholinkonzentrationen zwischen 0,5 und 1,9 mol betragen. Demnach entsprechen die Bedingungen für die kinetischen Messungen den Bedingungen für die Gleichgewichtsmessungen.

6.1.2 Konzentrationen der Katalysatoren bei den kinetischen Messungen

Der etwa 10000-fache Überschuß des Morpholins gegenüber dem Aldehyd ermöglicht die Auswertung der kinetischen Daten nach Zeitgesetzen pseudoerster Ordnung.

Dieser Sachverhalt wird nicht beeinträchtigt, wenn bei der Untersuchung der Säurekatalyse der Bildung der 1-Aminoalkohole den Meßlösungen zusätzlich Säuren hinzugefügt werden.

Allerdings sollte ihre Gesamtkonzentration 10^{-2} mol/l nicht übersteigen. Diese Grenze, die empirisch festgelegt wurde, garantiert einerseits die Messung der Relaxationszeiten in einem meßtechnisch leicht zugänglichen Bereich und verhindert andererseits, daß sich die Meßlösungen wegen der ebenfalls säurekatalysierten Bildung des 1,1-Diamins allzurasch zersetzen.

Um einen Überblick über die in einem Reaktionsgemisch herrschenden Bedingungen zu geben, sind in Tabelle 8 einige Daten über relative Anteile von sauren und basischen Spezies in den Meßlösungen angeführt.

Tabelle 8: Anteile von Ionenpaar (BSH), freier Säure (SH) und Ionen (BH), (SH) und (SHS) bezogen auf die Säureeinwaagekonzentration (c_{SH}^0) in Lösungen von Morpholin und Carbonsäure in Acetonitril in Prozenten

	c_B^0 mol/l	c_{BSH} %	c_{SH} %	c_{BH} %	c_S %	c_{SHS} %
Benzoessäure	0,4	97,5	0,91	0,2	0,80	0,15
	1,3	98,5	0,69	0,2	1,0	0,13
p-Nitrobenzoessäure	0,4	96,0	0,15	0,7	3,6	0,05
	1,4	95,4	0,04	0,4	4,6	0,02
Salicylsäure	0,6	53,6	0,2	6,9	45,9	0,79
	1,5	62,1	0,8	2,3	36,8	0,52
3,5-Dinitrobenzoessäure	0,5	91,3	0,005	1,5	8,8	0,007
	1,4	89,3	0,002	0,7	8,78	0,002

$$2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \leq c_{SH}^0 \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Sie verdeutlichen folgende Beobachtungen:

- a) Mit Ausnahme der Salicylsäure werden über 90% der eingewogenen Säure zum Ionenpaar umgesetzt. Veränderungen in der Basenkonzentration führen nur zu geringfügigen Veränderungen dieses Anteils.

Insofern besteht Analogie zu einem gepufferten System in wässriger Lösung

- b) Der Anteil der nichtassoziierten Säure ist sehr gering. Die trotzdem beobachtete signifikante kinetische Wirksamkeit (vgl. Abschnitt 6.2) stellt ein bemerkenswertes Ergebnis dar.

c) Der Anteil der Ionen übersteigt 10% nicht. Eine Ausnahme bildet auch hier Salicylsäure, bei der intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung möglich ist.

6.1.3 Relaxationsmessungen an katalysatorfreien Lösungen

Am Anfang der kinetischen Experimente steht die Untersuchung der Bildung des 1-Aminoalkohols bei Abwesenheit saurer Katalysatoren. Werden Relaxationsmessungen an Lösungen vorgenommen, denen keine Säure zugesetzt wurde, die aber während der Herstellung und Messung der offenen Atmosphäre ausgesetzt sind, erhält man sehr uneinheitliche Ergebnisse.

Die gemessenen Relaxationszeiten sind wesentlich größer als die von Diebler und Thorneley ¹²⁾ bei der Reaktion von Pyridin-4-Aldehyd und Piperazin in Wasser beobachteten. Während dort die Relaxationszeiten etwa 1 msec betrugen, wird hier festgestellt, daß sich das Gleichgewicht bei 9-Anthracencarbaldehyd und Morpholin in Acetonitril mit Relaxationszeiten zwischen 50 msec und 300 msec einstellt. Bei gleicher Morpholinkonzentration unterscheiden sich die Ergebnisse einer Anzahl von Messungen um ein mehrfaches. Ein Zusammenhang zwischen der reziproken Relaxationszeit und der Morpholinkonzentration ist nicht erkennbar.

Wenn dagegen bei einer Reihe von Temperatursprungmessungen Lösungen verwendet werden, die mit sorgfältig gereinigtem Acetonitril

(vgl. Abschnitt 11) nach einer besonderen, in Abschnitt 9 beschriebenen Technik unter Schutzgas hergestellt worden waren, beobachtet man innerhalb von vier Sekunden kein als Relaxationsfunktion deutbares Bild. Lediglich unsystematische Konvektionsströmungen sind sichtbar. Diese Ergebnisse schließen einen Reaktionsweg, der durch eine Protonenübertragung, die intramolekular oder über das Lösungsmittel verläuft zwar nicht aus, weisen ihm aber untergeordnete Bedeutung zu. Die Geschwindigkeitskonstante k_1 der unkatalysierten Bildung des l-Aminoalkohols beträgt demnach weniger als 0,02 l/mol sec.

Außerdem zeigen beide Versuchsreihen die außerordentliche Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber Verunreinigungen, die bereits im Lösungsmittel vorhanden sind oder mit dem Leitsalz oder über die Atmosphäre in die Lösung gelangen.

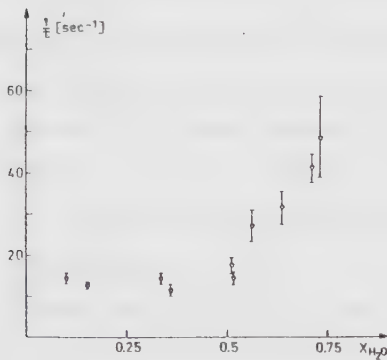
Saure Verunreinigungen des Leitsalzes können nicht den bestimmenden Faktor darstellen, da bei Verwendung von Tetraäthylammoniumperchlorat dieselben Beobachtungen gemacht werden, wie bei Verwendung von Tetrabutylammoniumhexafluorphosphat.

Dagegen kommt die schwer erfassbare, über die Atmosphäre in die Lösung gelangte Kohlensäure als Störungsursache infrage, da bei Lösungen, die längere Zeit der offenen Atmosphäre ausgesetzt waren kürzere Relaxationszeiten gemessen werden als bei solchen, die mit über Inertgas aufbewahrten Lösungsmitteln hergestellt wurden.

Wasser ist vielleicht ebenfalls eine störende Verunreinigung.

Abbildung 18 gibt die Ergebnisse einer orientierenden Meßreihe wieder, bei der jede Meßlösung gleiche Morpholin- aber unterschiedliche Anteile von Wasser zugesetzt wurden.

Abbildung 18 Änderung der reziproken Relaxationszeit des Systems 9-Anthracencarbaldehyd/Morpholin in Gemischen von Acetonitril und Wasser mit der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches



Die Fehlerbereiche geben die Streuung in $\frac{1}{\tau}$ von mindestens vier Relaxationsexperimenten aus einer Meßlösung wieder.

Die reziproke Relaxationszeit ist als Funktion des Molenbruchs des Wassers (x_{H_2O}) aufgetragen.

Während bis zu einem Molenbruch x_{H_2O} von etwa 0,5 die gemessene Relaxationszeit konstant ist, beobachtet man oberhalb dieser Grenze einen deutlichen Anstieg der reziproken Relaxationszeit.

Analoge Zusammenhänge findet man, wenn die Kinetik der Solvolyse einiger Chromthiocyanatokomplexe in Acetonitril-Wasser-Gemischen untersucht wird.

Ein besonders eindrucksvolles Beispiel, die Reaktion von $\text{Cr}(\text{CNS})_6^{3-}$ mit Wasser



haben Langford und Tong⁹⁸⁾ wie folgt interpretiert.

Die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung der Reaktion beträgt in reinem Wasser etwa $4.3 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$. Bereits bei Zugabe geringer Mengen von Acetonitril verringert sie sich drastisch.

Wenn der Molenbruch Acetonitril etwa den Wert 0,2 annimmt, beträgt sie nur noch etwa 20% der Konstanten für die Reaktion in reinem

Wasser. Bei weiterer Vergrößerung des Acetonitrilanteils am Lösungsmittelgemisch verringert sich die Geschwindigkeit der Reaktion nur

noch langsam. In reinem Acetonitril ist das $\text{Cr}(\text{CNS})_6^{3-}$ -Ion stabil, da ein CH_3CN -Molekül das CNS^- -Ion nicht als Ligand zu ersetzen vermag.

Da die Reaktion durch Austausch von CNS^- -Ionen im Komplex mit Wassermolekülen der Solvathülle erfolgt, ist sie um so rascher, je mehr Wassermoleküle zum Encounterkomplex beitragen.

Durch Messung der Linienverbreiterung des ^1H -NMR-Signals von CH_3CN an Lösungen von $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6$ in Acetonitril-Wasser-Gemischen konnten die Autoren zeigen, daß bereits geringe Anteile von Acetonitril verhältnismäßig viele Wassermoleküle der Solvathülle ersetzen.

Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich proportional mit der relativen Anzahl der Wassermoleküle im Encounterkomplex.

Bei Übertragung dieser Vorstellungen auf das beschriebene Relaxationsexperiment wird der ermittelte Zusammenhang zwischen der reziproken Relaxationszeit und dem Molenbruch des Wassers in Acetonitril-Wasser-Gemischen, wie er in Abbildung 18 dargestellt ist, verständlich.

In reinem Acetonitril kann der zur Bildung des 1-Aminoalkohols notwendige Protonenübertragungsschritt nicht unter Beteiligung von Lösungsmittelmolekülen der Solvathülle erfolgen. Dagegen ist das amphotere Wassermolekül dafür sehr geeignet.

In Gemischen aus beiden Verbindungen ist die Übertragungsgeschwindigkeit abhängig von Anzahl der Wassermoleküle in unmittelbarer Nachbarschaft der Reaktanten.

Da schon bei verhältnismäßig geringem Acetonitrilanteil die Mehrzahl der Wassermoleküle aus dem Encounterkomplex verdrängt werden, bedarf es zur Gleichgewichtseinstellung großer Relaxationszeiten. Beträgt der Wasseranteil über 60% wird der Encounterkomplex überwiegend durch Wasser bestimmt, womit eine erhebliche Verringerung der Relaxationszeit verbunden ist. In wässrigen Lösungen, die im vorliegenden Fall wegen der Schwerlöslichkeit des Aldehyds nicht untersucht werden konnten, werden dann Relaxationszeiten von einigen Millisekunden erwartet.

Diese Betrachtung zeigt, daß Wasser als Katalysator für die Reaktion infrage kommt. Wenn jedoch der Wassergehalt des Acetonitrils sehr gering ist und beispielsweise in der Nähe der Erfassungsgrenze für titrimetrische Wasserbestimmungen nach Karl Fischer liegt, stellt Wasser keinen zu berücksichtigenden Störfaktor mehr dar.

6.1.4 Kinetische Gleichung für die säurekatalysierte Reaktion

Die weiteren Experimente haben demnach zum Ziel, den Mechanismus einer allgemein säurekatalysierten Reaktion in einem aprotischen Lösungsmittel mit relaxationskinetischen Experimenten aufzuklären. Voraussetzung hierfür ist die Ableitung eines Zusammenhanges zwischen der reziproken Relaxationszeit ($1/\tau$) und den Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonzentrationen, von dem erwartet wird, daß er empirisch gefundene Zusammenhänge beschreibt.

Die Komplexität des Systems, das zum einen als aus der eigentlich zu katalysierenden Reaktion und zum anderen aus einem Untersystem aus gekoppelten Säure-Base-Gleichgewichten zusammengesetzt gedacht werden kann, läßt den von Diebler und Thorneley¹²⁾ in einem ähnlichen Zusammenhang beschrittene Weg vorteilhaft erscheinen.

Bei diesem Verfahren geht man von dem durch die Gleichgewichtsmessungen belegten Schema (6, 4) aus.



Es kann vorausgesetzt werden, daß die Bildung des 1-Aminoalkohols gegenüber der Bildung des Wasserstoffbrückenkomplexes langsam verläuft. Hier handelt es sich um eine Säure-Base-Assoziation, die mit maximaler Geschwindigkeit verlaufen sollte⁹⁹), während die einleitende Reaktion durch den Abbau einer Π -Bindung und den Aufbau einer δ -Bindung gekennzeichnet ist, die im allgemeinen nicht diffusionskontrolliert verläuft.

Das für (6, 4) gültige Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A c_B + k_{-1} c_{AB} \quad (6,5)$$

wird formal durch die Konzentration der katalysierenden Spezies erweitert.

$$\frac{dc_A}{dt} = \sum_{i=1}^N \left(-k_1^i c_A c_{B_i} + k_{-1}^i c_{AB} c_i \right) \quad (6,6)$$

k_1^i und k_{-1}^i sind die katalysierenden Konstanten des Katalysators i , der in der Konzentration c_i vorliegt.

Bei der hier untersuchten Reaktion ist die Katalyse durch die nicht-assoziierte Säure (SH), durch das Morpholinium (BH), durch Ionenpaar aus Säure und Morpholin (BSH) und durch die konjugaten Ionen (SHS) und (BHB) möglich.

Für kleine Störungen gilt Gleichung (3,3):

$$\frac{d\delta c_A}{dt} = -\frac{1}{\tau} \delta c_A$$

Um einen Koeffizientenvergleich durchführen zu können, wird

Gleichung (6,6) durch Ableitung nach Variablen c_A , c_B , c_{AB} und c_i linearisiert

$$\begin{aligned} \frac{d\delta c_A}{dt} = & - \left(\sum_{i=1}^N c_B c_i k_{-1}^i \right) \delta c_A - \left(\sum_{i=1}^N c_A c_i k_{-1}^i \right) \delta c_B \\ & + \left(\sum_{i=1}^N c_i k_{-1}^i \right) \delta c_{AB} + \sum_{i=1}^N \left(k_{-1}^i c_{AB} - k_1^i c_A c_B \right) \delta c_i \quad (6,7) \end{aligned}$$

Aus den Massenerhaltungsbedingungen für den Aldehyd,

$$\delta c_A + \delta c_{AB} + \delta c_{AB_2} = 0 \quad (6,8)$$

Der Massenerhaltungsbedingung für Morpholin

$$\delta c_B + \delta c_{AB} + \delta c_{AB_2} + \mathcal{E} = 0 \quad (6,9)$$

($\mathcal{E}$ faßt alle Größen zusammen, die sich aus der Wechselwirkung des Morpholins mit dem Katalysator ergeben. Für $\mathcal{E}$ gilt die Bedingung

$$\mathcal{E} \ll \delta c_j : j = B, AB, AB_2)$$

und dem sich aus dem Assoziationsgleichgewicht $K_{65} = \frac{c_{AB_2}}{c_{AB}c_B}$

ergebenden Ausdruck (6,10)

$$K_{65} c_{AB} \delta c_B + K_{65} c_B \delta c_{AB} - \delta c_{AB_2} = 0 \quad (6,10)$$

können die Zusammenhänge zwischen δc_A und δc_{AB} bzw. δc_A und δc_B hergestellt werden.

Die Kombination von (6,8), (6,9), und (6,10) führt auf den Zusammenhang zwischen δc_A und δc_{AB} (6,11).

$$\delta c_A + (1 + K_{65} c_B) \delta c_{AB} + K_{65} c_{AB} \delta c_B = 0$$

$$(1 + K_{65} c_{AB}) \delta c_B + (1 + K_{65} c_B) \delta c_{AB} + \varepsilon = 0$$

$$\delta c_B = - \frac{1 + K_{65} c_B}{1 + K_{65} c_{AB}} \delta c_{AB} - \varepsilon'$$

$$\delta c_A + (1 + K_{65} c_B) \delta c_{AB} - \frac{K_{65} c_{AB} (1 + K_{65} c_B)}{1 + K_{65} c_{AB}} \delta c_{AB} - \varepsilon'' = 0 \quad (6,11)$$

$$\delta c_A = - \frac{1 + K_{65} c_B}{1 + K_{65} c_{AB}} \delta c_{AB} + \varepsilon''$$

Vernachlässigung von ε'' und Berücksichtigung von $K_{65} c_{AB} \ll 1$ ergibt:

$$\delta c_{AB} = - \frac{\delta c_A}{1 + K_{65} c_B} \quad (6,12)$$

Für δc_B erhält man auf gleichem Weg:

$$\delta c_B = \frac{1}{1 + K_{65} c_{AB}} \delta c_A \approx \delta c_A \quad (6,13)$$

(6,12) und (6,13) werden in Gleichung (6,8) berücksichtigt.

Der die Abhängigkeit von der Änderung der Katalysatorkonzentration beschreibende Summand kann vernachlässigt werden.

$$\frac{d \delta c_A}{dt} = - \left[\sum_{i=1}^N \left(k_1^i c_B c_i + k_1^i c_A c_i + \frac{k_{-1}^i c_i}{1 + K_{65} c_B} \right) \right] \delta c_A \quad (6,14)$$

Durch Koeffizientenvergleich mit (3,3) erhält man die gesuchte Gleichung für die reziproke Relaxationszeit (6,15).

In Übereinstimmung mit den bei allen Experimenten herrschenden Bedingungen wird c_A gegenüber c_B vernachlässigt.

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{i=1}^N \left(k_1^i c_B + \frac{k_{-1}^i}{1 + K_{65} c_B} \right) c_i \quad (6,15)$$

Die gemessene reziproke Relaxationszeit ist die Summe der von den katalytisch wirksamen Substanzen beschleunigten Reaktionen.

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\tau_i} \quad (6,16)$$

Die Gleichungen (6,15) und (6,16) haben eine analoge Form zu der für eine allgemeine Säure-Basenkatalyse gültigen Geschwindigkeitsgleichung. Die Summe der jedem katalytisch wirksamen Teilchen zuzuordnenden Einzelgeschwindigkeiten ergibt die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Gleichung 3.8).

Die Genauigkeit und die Anzahl der Messungen lassen eine gleichzeitige Bestimmung der katalytischen Konstanten aller katalysierenden Spezies nicht zu. Daher wird nach Möglichkeit versucht, bei einem Auswertungsvorgang nur ein Konstantenpaar zu ermitteln. Gleichung (6,15) wird dann häufig in der linearen Form (6,17) verwendet.

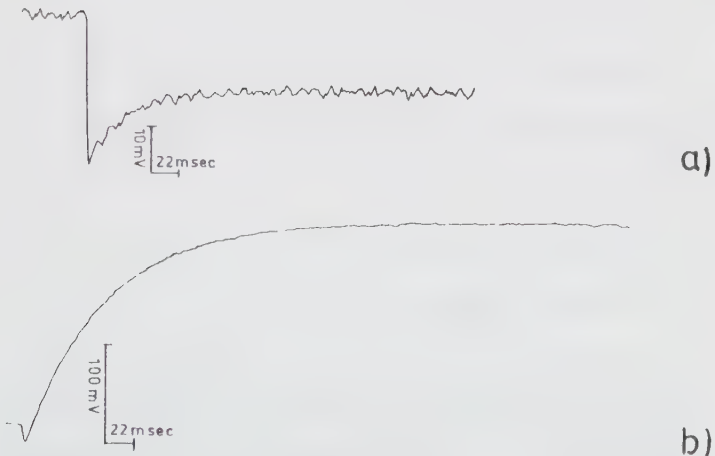
$$\frac{\frac{1}{\tau} - \sum \frac{1}{\tau_i} \delta_{ij}}{c_B c_j} = k_1^j + \frac{k_{-1}^j}{(1 + K_{65} c_B) c_B} \quad \delta_{ij} \begin{cases} = 0 & \text{für } i=j \\ = 1 & \text{für } i \neq j \end{cases} \quad (6,17)$$

6.1.5 Gemeinsame Merkmale der Relaxationsfunktionen

In Abschnitt 9.5 ist die Technik der Registrierung des Relaxationseffektes beschrieben. An dieser Stelle sei auf einige experimentelle Bedingungen und Beobachtungen eingegangen, die allen Messungen gemeinsam waren.

Zwei mit einer Auslösespannung von 15 KV erzeugte Temperatursprünge mit extremem Verlauf sind in Abb. 19a und 19b über den interessierenden Bereich wiedergegeben.

Abbildung 19 Typische Relaxationsspektren



- a) einer Lösung von 10-Methyl-9-Antracencarbaldehyd ($c_A^0 = 5,04 \cdot 10^{-4}$ mol/l), Morpholin ($c_B^0 = 0,691$ mol/l) und Benzoesäure ($c_{SH}^0 = 2,29 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in Acetonitril
- b) einer Meßlösung von 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd ($c_A^0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l), Morpholin ($c_B^0 = 1,467$ mol/l) und Benzoesäure ($c_{SH}^0 = 2,84 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in Acetonitril

Beide Signale haben den gleichen typischen Verlauf.

Nach einem waagrechten Ast, der infolge der in der Pretriggermode registrierten Messungen entsteht, folgt ein rascher Abfall um etwa 20 bis 30 mV. Er läßt sich auf eine Abnahme der Aldehydkonzentration von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l zurückführen, wenn die Extinktion der Meßlösung etwa 1 beträgt.

Die Zeitkonstante dieses Abfalls ist bei den in 19a und 19b dargestellten Experimenten gleich der Zeitkonstanten des Photomultipliers des Detektionssystems. Wird dieser jedoch auf höchste Empfindlichkeit eingestellt - bei den Messungen sollte es wegen des größeren elektronischen Rauschens vermieden werden - läßt sich die Zeitkonstante des abfallendes Astes zu 1,5 Mikrosekunden abschätzen (vgl. 9.3). Sie ändert sich weder bei Zugabe von Morpholin noch bei Änderung der Aldehydkonzentration merklich.

Der erwähnte Abfall ist daher der Aufheizung der Meßlösung zuzuordnen, dem der eigentliche chemische Relaxationseffekt folgt. Bei den Messungen wurde er über 0,2 bis etwa 1 Sekunde, der oberen Meßgrenze der Methode, verfolgt. Dabei wurde die Zeitbereichseinstellung so vorgegeben, daß die Amplitude bereits im ersten Drittel des gesamten Registrierbereichs erreicht war.

Die Amplitude der Relaxationsfunktion hängt stark von der Morpholin-konzentration und weniger deutlich von der Aldehydkonzentration ab. Eine Abhängigkeit von der Konzentration der katalysierenden Säure wird nur insofern beobachtet, als bei größeren Säurekonzentrationen

die Bildung des 1,1-Diamins, das zu einer Abnahme der Aldehydkonzentration und infolgedessen zu einer Abnahme der Relaxationsamplitude führt, beschleunigt ist.

Die Messung, die der Abb. 19a zugrunde liegt, gibt zugleich die bezüglich der Amplitude untere Meßgrenze wieder.

Das Signal:Rausch-Verhältnis ist in diesem Fall etwa 5. Jenseits dieses Zahlenwertes entsteht bei der Berechnung der Relaxationszeit nach der in Abschnitt 9.5. angegebenen Weise ein systematischer Fehler. Die Relaxationszeit wird als zu groß berechnet. Die berechnete Amplitude liegt ebenfalls über der gemessenen.

Abb. 19b zeigt einen Versuch, der unter sehr günstigen Meßbedingungen registriert wurde.

Je nach Kombination von Aldehyd-, Säure- und Morpholinkonzentration wurden Relaxationszeiten zwischen 5 Millisekunden und 0,5 Sekunden registriert.

Die Ergebnisse der Experimente werden im einzelnen in Abschnitt 6.2 beschrieben.

6.1.6 Zur Auswertung der Relaxationsamplitude

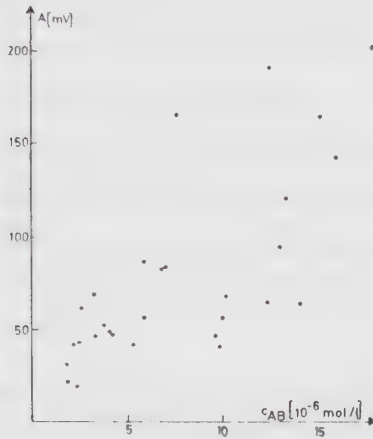
Die entgegengesetzte Orientierung von Aufheizung und chemischer Relaxation ermöglicht anzugeben, ob die Gesamtreaktion eine exotherme oder endotherme Reaktion ist.

Da sich bei Temperaturerhöhung die Konzentration des Substrates verringert und dies einem Abfall bei der Abbildung auf dem Oszillographenschirm entspricht, muß die Aldehydkonzentration zunehmen, wenn sich das System dem durch die erhöhte Temperatur bestimmten Zustand nähert. Zunahme von c_A bedeutet aber Verringerung von K_A . Daraus folgt für die Reaktionsenthalpie bei Berücksichtigung der van t'Hoff'schen Gleichung negatives Vorzeichen.

Wünschenswert ist, nicht nur das Vorzeichen der Enthalpie der Gesamtreaktion, sondern ihren Betrag zu kennen und in der Diskussion zu berücksichtigen. Darüber hinaus wäre auch die Kenntnis der Reaktionsenthalpien der Einzelschritte hilfreich.

Als Grundlage für ihre Bestimmung können die Relaxationsamplituden dienen. In Abbildung 20 sind die Werte eines großen Teil der Messungen an Lösungen von 9-Anthracencarbaldehyd, Morpholin und Carbonsäuren wiedergegeben. In der Ordinate ist die Amplitude in Millivolt aufgetragen. Die Abszisse stellt die Konzentration des 1-Aminoalkohols dar. Zwischen beiden Größen besteht ein stetiger Zusammenhang, da, wie aus Gleichung (6,1) hervorgeht, die Amplitudenfunktion sowohl von der Morpholin, als auch von der Aldehydkonzentration abhängt, und beide die Konzentration des 1-Aminoalkohols mitbestimmen.

Abbildung 20. Beobachtete Relaxationsamplituden in Abhängigkeit von der Konzentration des 1-Aminoalkohols bei Temperatursprungexperimenten zur Untersuchung der Kinetik der säurekatalysierten Addition von Morpholin an 9-Anthracencarbaldehyd



Die Konzentration des 1-Aminoalkohols wurde aus den analytischen Konzentrationen von Morpholin und 9-Anthracencarbaldehyd nach Gleichung (a) berechnet.

$$c_{AB} = \frac{K_A c_B^0 c_A^0}{1 + K_A c_B^0 + K_A K_{65} c_B^0{}^2} \quad (a)$$

Abbildung 20 ist zu entnehmen, daß die Amplitude mit steigender Konzentration des 1-Aminoalkohols zunimmt. Die erreichte Genauigkeit ermöglicht aber weitergehende Aussagen nicht.

Für dieses Verhalten sind mehrere Ursachen maßgebend.

Während die Relaxationszeit an jeder Stelle der Relaxationsfunktion bestimmt werden kann und daher auf die Änderung des Substrates nicht

geachtet zu werden braucht, muß für die Bestimmung der Reaktionsenthalpie aus der Amplitude immer seine vollständige, vom chemischen Prozeß verursachte Änderung erfaßt werden. Vor allem ist der durch die Verdünnung der Lösung bei der Aufheizung hervorgerufene Anteil des physikalischen Effektes vom Gesamteffekt zu subtrahieren.

Dieser aber ist nicht bekannt, da Zahlenwerte für die Auslösespannung und für den Zusammenhang zwischen der Änderung der Extinktion der Lösung und der Änderung der zur Registrierung herangezogenen Größe - zum Beispiel der Spannung, wenn die Bestimmung der Amplitude über einen Oszillographen erfolgt - nicht mit ausreichender Genauigkeit zur Verfügung stehen.

Vor allem erschwert im vorliegenden Fall die Bildung des 1,1-Diamins die Auswertung zusätzlich. Da seine Bildung eine langsame Abnahme der Aldehydkonzentration verursacht, wird nach einiger Zeit eine geringere Relaxationsamplitude beobachtet als unmittelbar nach Herstellung der Lösung.

6.2. Ergebnisse und Interpretation der Relaxationsmessungen

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit basieren auf zwei Gruppen von Temperatursprungexperimenten. Die erste besteht aus Messungen der Reaktion zwischen 9-Anthracencarbaldehyd und Morpholin bei Variation der als Katalysator verwendeten Säure. Bei der zweiten Gruppe wird die Aldehydkomponente verändert. Die katalysierende Säure ist Benzoessäure.

6.2.1 Temperatursprungmessungen der Reaktion von Morpholin mit 9-Anthracencarbaldehyd, katalysiert durch verschiedene Säuren

Informationen über den Mechanismus allgemein säurekatalysierter Reaktionen werden aus Beobachtungen bei Variation des Katalysators gewonnen. Eine solche Versuchsreihe läßt zwischen allgemeiner und spezifischer Säurekatalyse unterscheiden.

Bei Vorliegen des ersten Falles muß die Frage nach den katalysierenden Spezies beantwortet werden. Die katalytischen Konstanten sind zu bestimmen.

Schließlich ist zu prüfen, ob diese weitergehende Schlüsse zulassen. Die Anwendung des Katalysengesetzes sei vor allem erwähnt.

Zu diesem Zweck erfolgt die Variation der Säurestärke der Katalysatoren über einen weiten Bereich der von Coetzee⁸⁵⁾ dargestellten Säurestärkeskala in Acetonitril.

Die stärkste der verwendeten Säuren ist Bromwasserstoffsäure (vgl. Tabelle 6), die schwächste Phenol, deren pK_a -Wert in Acetonitril mit 27,2⁹¹⁾ angegeben wird.

Als Angelpunkt der Reihe wird Benzoesäure betrachtet. Die Konstanten ihrer Reaktion mit Acetonitril sind am vollständigsten von allen bekannt. Vorversuche zeigten, daß diese Säure die größte beschleunigende Wirkung ausübt.

Außerdem werden 3,5 Dinitrobenzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, Salicylsäure und p-Cyanphenol zur weiteren Absicherung der Ergebnisse eingesetzt.

Im einzelnen erhält man aus den Meßdaten, im experimentellen Teil tabellarisch zusammengefaßt - vgl. Tab. 19 und 20 -, folgende Aussagen:

a) Bromwasserstoffsäure

Die Stärke der Säure bedingt, daß für die Auswertung nur Morpholinium (BH) und das Homokonjugate des Morpholins (BHB) zu berücksichtigen sind. Deren Konzentrationen in den Meßlösungen werden unter Berücksichtigung der Homokonjugationskonstanten K_{SHS} des Morpholins (vgl. Tabelle 6) berechnet.

Die Grundgleichung (6,15) lautet mit den Konzentrationen von Morpholinium (BH) und dem Homokonjugaten (BHB):

$$\frac{1}{\tau} = \left(k_1^{BH} c_B + \frac{k_{-1}^{BH}}{(1 + K_{65} c_B)} \right) c_{BH} + \left(k_1^{BHB} c_B + \frac{k_{-1}^{BHB}}{(1 + K_{65} c_B)} \right) c_{BHB} \quad (6,18)$$

Zur Verminderung der Zahl der unabhängigen Variablen wird c_{BHB} durch $K_{BHB} c_B c_{BH}$ ersetzt. Nach Multiplikation mit $(1 + K_{65} c_B)$, Division durch c_{BH} und Ordnen nach steigenden Potenzen von c_B erhält man das Polynom dritten Grades (6,19), das als Bestimmungsgleichung dient.

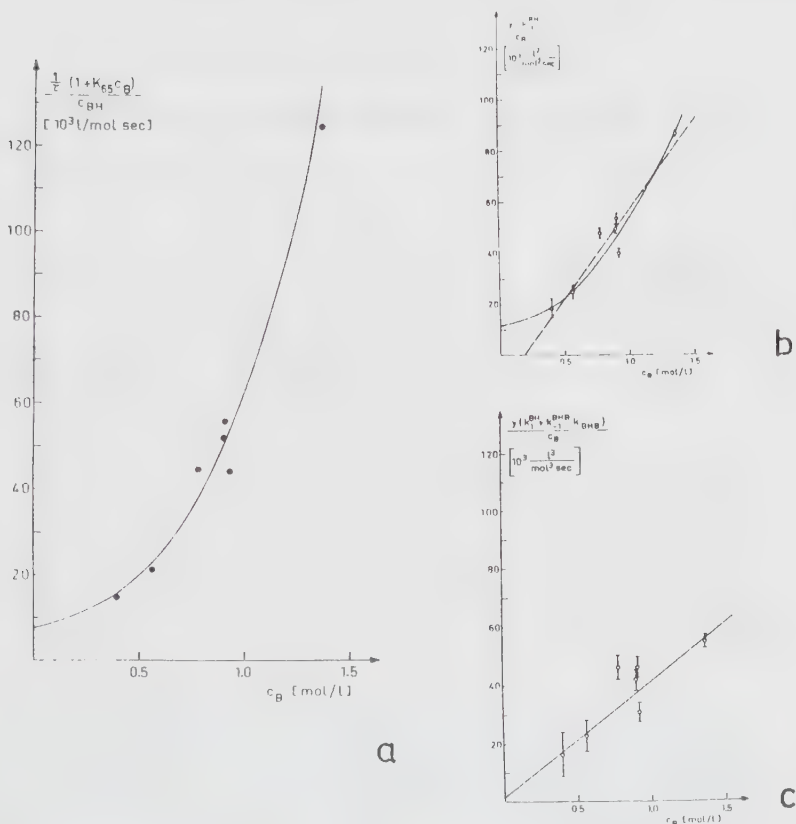
$$\begin{aligned} \frac{\frac{1}{\tau} (1 + K_{65} c_B)}{c_{BH}} &= k_{-1}^{BH} + \left(k_1^{BH} + k_{-1}^{BHB} K_{BHB} \right) c_B \\ &+ \left(k_1^{BH} K_{65} + k_1^{BHB} K_{BHB} \right) c_B^2 + k_1^{BHB} K_{BHB} K_{65} c_B^3 \end{aligned} \quad (6,19)$$

Die Koeffizienten des Polynoms enthalten die katalytischen Konstanten.

Abb. 21a in der $\frac{\frac{1}{\tau} (1 + K_{65} c_B)}{c_{BH}}$ gegen c_B aufgetragen wurde, zeigt,

daß die Meßwerte nicht im Widerspruch zur Gleichung (6,19) stehen.

Abbildung 21 Diagramme zur Bestimmung der katalytischen Konstanten des Morpholiniums und des homokonjugaten Morpholiniums aus den Relaxationsmessungen an dem System 9-Anthracen-carbaldehyd/Morpholin/Bromwasserstoffsäure in Aceonitril



- a) Diagramm entsprechend dem Polynom (6,19).
Die Kurve ist aus dem Polynom berechnet (6,26).
- b) Diagramm zur Bestimmung des Koeffizienten des in c_B linearen Gliedes von Polynom (6,19) nach Gleichung (6,20).
Die eingetragenen Fehlerbereiche berechnen sich aus dem Fehler in k_{-1}^{BH} .
Die Gerade (-----) ist die Ausgleichsgerade aus allen Mittelwerten; die Parabel entspricht Gleichung (6,20).
- c) Diagramm zur Bestimmung von k_{-1}^{BHB} aus Polynom (6,19) gemäß Gleichung (6,22).

Die Fehlerbereiche der Stützstellen aus den Fehlern der Extrapolation von Gleichung (6,20) berechnet.
Die Gerade ist die Ausgleichsgerade aus den Mittelwerten.

Die beste Funktion durch die Meßwerte sollte die Ordinate zwischen 6000 und 9000 l/mol schneiden.

Für die Konstante k_{-1}^{BH} ergibt sich also:

$$k_{-1}^{BH} = (7500 \pm 1500) \text{ l}^2/\text{mol}^2\text{sec}$$

Dieser Zahlenwert dient dazu, eine Auftragung entsprechend Abb. 21b zu versuchen

$$Y = \frac{\frac{1}{\tau} (1 + K_{65} c_B)}{c_B} - k_{-1}^{BH} = (k_1^{BH} + k_{-1}^{BHB} K_{BHB}) + (k_1^{BH} K_{65} + k_{-1}^{BHB} K_{BHB}) c_B + k_{-1}^{BHB} K_{BHB} K_{65} c_B^2 \quad (6,20)$$

Auch hier ist der Kurvenverlauf nicht linear, da die Ausgleichsgerade einen Achsenabschnitt kleiner als Null aufweisen würde, dem keine physikalische Bedeutung zukommt.

An der Stelle $c_B = 0$ erhält man bei parabolischem Kurvenverlauf

$$k_1^{BH} + k_{-1}^{BHB} K_{BHB} = (12000 \pm 3000) \text{ l}^2/\text{mol}^2\text{sec} \quad (6,21)$$

Ein weiteres Reduzieren der Potenzen von c_B führt zu der Auswertung, die in Abb. 21c wiedergegeben ist

$$\frac{Y - (k_1^{BH} + k_{-1}^{BHB} K_{BHB})}{c_B} = k_1^{BH} K_{65} + k_{-1}^{BHB} K_{BHB} + k_{-1}^{BHB} K_{BHB} K_{65} c_B \quad (6,22)$$

Die beste Gerade weist einen kleinen, nur schwer bestimmbaren Achsenabschnitt von etwa $1000 \text{ l}^3/\text{mol}^3\text{sec}$ und eine Steigung von $40500 \text{ l}^2/\text{mol}^2\text{sec}$ auf.

Dieser Zahlenwert führt zu k_{-1}^{BHB} :

$$k_{-1}^{BHB} = (1400 \pm 200) \text{ l/mol} \cdot \text{sec} \quad (6,23)$$

Bei Kombination von (6,21) und (6,22) verbleibt ein kleiner Rest, für den unter Zuhilfenahme der Bedingung, daß der Quotient aus den katalytischen Konstanten von Hin- und Rückreaktion gleich der Gleichgewichtskonstanten K_A sein muß, k_1^{BH} zu

$$k_1^{BH} = (170 \pm 60) \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{sec} \quad (6,24)$$

berechnet wird. Der Fehler in k_1^{BH} berechnet sich aus den Fehlern in K_A und k_{-1}^{BHB} durch Fehlerfortpflanzung.

Auf gleichem Weg wird k_1^{BHB} zu

$$k_1^{BHB} = (30 \pm 9) \text{ l}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{sec} \quad (6,25)$$

abgeschätzt.

In Abb. 21 wird zusätzlich gezeigt, daß die so bestimmten Koeffizienten des Polynoms (6,19) eine die Meßpunkte befriedigende Funktion ergeben.

$$\frac{1}{\tau} \frac{(1 + K_{65} c_B)}{c_{BH}} = 7500 + 12000 c_B + 800 c_B^2 + 40500 c_B^3 \quad (6,26)$$

Die Messungen mit Bromwasserstoffsäure als Katalysator weisen nach, daß sowohl die konjugate Säure des Morpholins als auch das homokonjugate Kation katalytisch wirksam sind. Die Größe der katalytischen Konstanten des zweiten beträgt jedoch nur 20% des ersten.

Aus den Zahlenwerten der katalytischen Konstanten für BH und BHB kann der Anteil abgeschätzt werden, den diese Spezies zur Gesamtrelaxationszeit bei den Messungen mit den übrigen Säuren beitragen. Es erweist sich, daß er vernachlässigbar ist. Am größten ist er bei den Messungen mit Salicylsäure, wo er etwa 3% der Gesamtrelaxationszeit erreicht.

b) 3,5-Dinitrobenzoesäure

Das wesentliche Ergebnis der Diskussion der Ionenpaarbildungskonstanten K_f bei 3,5-Dinitrobenzoesäure in Abschnitt 5.2.7 war, daß diese Carbonsäure sehr stabile Ionenpaare mit Morpholin bildet.

Die große Konstante - für die weitere Berechnung wird $K_f = 110000$ l/mol verwendet - und der pK_a -Wert in Acetonitril von 16,9 (vgl. Tabelle 6) bewirken, daß in den Meßlösungen die Konzentration der freien Säure nur zwischen 10^{-7} und 10^{-8} mol/l beträgt.

Die Genauigkeit der Meßdaten erlaubt nur die Erfassung eines Katalysators mit mehr als 5% Anteil an der Geschwindigkeit.

Dazu müßte bei einer typischen Meßlösung mit einer Morpholin-konzentration von 1 mol/l, einer Gesamtsäurekonzentration von 10^{-3} mol/l und einer reziproken Relaxationszeit von 10 sec^{-1} die katalytische Konstante der freien Säure 10^8 l/mol sec übersteigen.

Als Katalysator verbleibt also das Ionenpaar aus Morpholin und Säure.

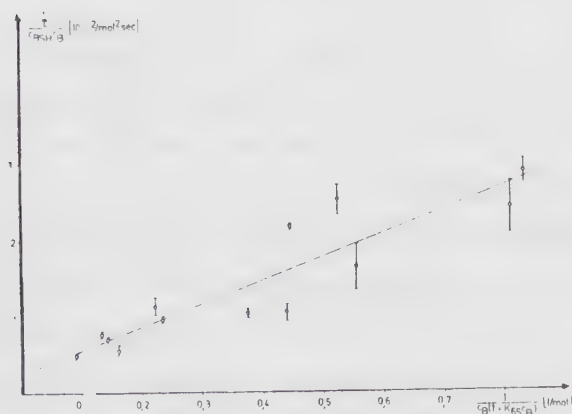
Gleichung (6,17) kann nach Gleichung (6,27)

$$\frac{1}{c_B c_{BSH}} = k_1^{BSH} + \frac{k_{-1}^{BSH}}{(1 + K_{65} c_B) c_B} \quad (6,27)$$

ausgewertet werden.

Wenn $\frac{1}{c_B c_{BSH}}$ gegen $\frac{1}{c_B (1 + K_{65} c_B)}$ aufgetragen wird, ist eine Gerade zu erwarten.

Abbildung 22 Diagramm zur Bestimmung der katalytischen Konstanten des Ionenpaares aus den Relaxationsmessungen am System 9-Anthracencarbaldehyd/Morpholin/3,5-Dinitrobenzoesäure



Die in dem Diagramm eingetragenen Fehlerbereiche ergeben sich aus der experimentellen Streuung der Relaxationszeiten und entsprechen den Angaben in Tabelle 19.

Abbildung 22 zeigt, daß diese Bedingung erfüllt wird. Durch lineare Regression erhält man für die Steigung (30600 ± 4700) $l/mol \cdot sec$. Der Achsenabschnitt der Geraden wird zu $2500 \text{ } l^2/mol^2 \cdot sec$ mit einer Standardabweichung von $2100 \text{ } l^2/mol^2 \cdot sec$ berechnet. Der Quotient aus Achsenabschnitt und Steigung, der der Konstanten K_A für die Bildung des 1-Aminoalkohols entsprechen soll, beträgt $0,082 \text{ } l/mol$. Dieser Wert liegt in der richtigen Größenordnung.

Die besten Zahlenwerte der katalytischen Konstanten sind daher (mit $k_1^{BSH} = K_A \cdot k_{-1}^{BSH}$):

$$k_{-1}^{BSH} = (30500 \pm 5000) \text{ } l/mol \cdot sec$$

$$k_1^{BSH} \quad 700 \text{ } l^2/mol^2 \cdot sec$$

Es muß noch die Frage beantwortet werden, ob bei einer wesentlich größeren oder geringeren Ionenpaarbildungskonstanten die Werte für die katalytischen Konstanten erheblich von den oben angegebenen abweichen.

Beträgt bei $K_f = 110000 \text{ } l/mol$ für $((1+K_{65}c_B)c_B)^{-1} = 0,8 \text{ } l/mol$ der mittlere Wert von $\frac{1}{\tau} / c_{SH} c_{BSH} = 27000 \text{ } l^2/mol^2 \cdot sec$, erhält man bei $200000 \text{ } l/mol$ $26200 \text{ } l^2/mol^2 \cdot sec$ und bei $37000 \text{ } l/mol$ $28500 \text{ } l^2/mol^2 \cdot sec$. Für $((1+K_{65}c_B)c_B)^{-1} = 0,05 \text{ } l/mol$ erhält man die entsprechenden Zahlen $4070 \text{ } l^2/mol^2 \cdot sec$, $4020 \text{ } l^2/mol^2 \cdot sec$ und $3700 \text{ } l^2/mol^2 \cdot sec$.

Für die Steigung der Geraden errechnet sich daraus eine Schwankungsbreite von 2% zu größeren und 3% zu kleineren Zahlenwerten hin. Der gesamte Schwankungsbereich übersteigt den durch das Experiment verursachten Fehlerbereich nicht.

c) Benzoesäure

Bei einer Meßlösung, die Benzoesäure, die schwächste der verwendeten Benzoesäurederivate als Katalysator enthält, wird bei gleicher Morpholinkonzentration die kleinste Relaxationszeit bezogen auf 1 Mol Säure gemessen.

Da in diesem Fall die Konzentration der nichtassoziierten Säure am größten ist, beweist diese Beobachtung, daß sie einen wichtigen Katalysator darstellt.

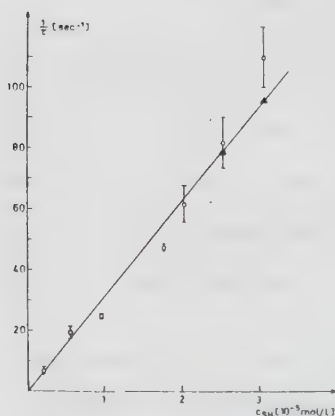
Ein weiterer Anteil an der Relaxationszeit ist der Katalyse durch das Ionenpaar zuzuschreiben. Daher wird erwartet, daß Gleichung (6,15) in der Form (6,28) angewendet werden kann (c_{BSH} wird durch $K_f c_B c_{SH}$ ersetzt).

(6,28)

$$\frac{1}{\tau} = \left(k_1^{BSH} c_B + \frac{k_{-1}^{BSH}}{1 + K_{65} c_B} \right) K_f c_B c_{SH} + \left(k_1^{SH} c_B + \frac{k_{-1}^{SH}}{1 + K_{65} c_B} \right) c_{SH}$$

Gleichung (6,28) verlangt bei konstanter Morpholinkonzentration Proportionalität der reziproken Relaxationszeit mit der Säurekonzentration. In Abb. 23 ist das Ergebnis einer Meßreihe (vgl. Tabelle 19) dargestellt, bei der jeder Meßlösung so viel Morpholin zugesetzt wurde, daß sich ihre Konzentration zu $c_B^0 = 0,962 \text{ mol/l}$ berechnete und die Säurekonzentration variiert wurde.

Abbildung 23 Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit von der Konzentration der freien Benzoesäure bei konstanter Morpholinkonzentration



Die Mittelwerte der gemessenen reziproken Relaxationszeiten (o) sind mit der beobachteten experimentellen Streuung wiedergegeben. Bei größeren Säurekonzentrationen ist aus experimentellen Gründen die Bedingung der Konstanz der Morpholinkonzentration nicht mehr erfüllt.

Die aus den experimentellen Werten für $c_B = \text{const.}$ berechneten reziproken Relaxationszeiten sind durch das Symbol (▲) dargestellt.

Sie zeigt, daß der geforderte lineare Zusammenhang zwischen $\frac{1}{\tau}$ und c_{SH} namentlich bei kleinen Säurekonzentrationen gegeben ist. Beträgt die Säurekonzentration mehr als $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ werden geringere Relaxationszeiten als erwartet, gemessen.

Dieses Verhalten ist eine Folge der experimentellen Technik bei der Herstellung der Lösungen, bei der die Morpholineinwaagekonzentration konstant gehalten wurde. Bei größeren Säureeinwaagekonzentrationen

trationen wird aber ein merklicher Anteil Morpholin in das Ionenpaar umgesetzt, so daß hier die Morpholinkonzentration nicht mehr 0,962 mol/l, sondern weniger beträgt. Abweichungen von der Linearität sind somit zu erwarten.

Als weiterer Schritt werden die Konstanten k_{-1}^{BSH} und k_1^{SH} gleichzeitig angepaßt. Der Wert für k_{-1}^{BSH} stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem bei 3,5-Dinitrobenzoesäure erhaltenen Wert überein und wurde deshalb versuchsweise als konstant für alle Benzoesäurederivate angesehen.

In Abbildung 24(1) ist die Auswertung auf dieser Grundlage unter Voraussetzung der Gültigkeit von Gleichung (6,17) dargestellt.

Als beste Zahlenwerte für k_{-1}^{SH} und k_1^{SH} sind anzugeben:

$$k_{-1}^{SH} = (3,5 \pm 0,96) \cdot 10^6 \text{ l/mol sec} \quad (6,29)$$

$$k_1^{SH} = 80000 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec} \quad (6,30)$$

Die nichtassoziierte Säure stellt nach diesem Ergebnis einen hundertmal besseren Katalysator dar als das Ionenpaar. Das Produkt aus k_{-1}^{SH} und K_f übersteigt k_{-1}^{SH} um das 2,2-fache.

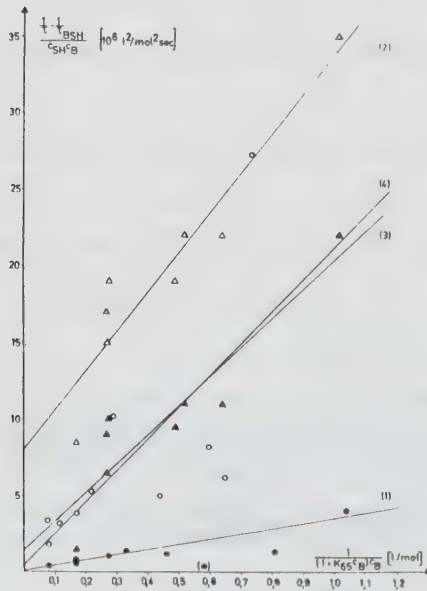
d) p-Nitrobenzoesäure und Salicylsäure

Wie bei Benzoesäure, werden auch bei p-Nitrobenzoesäure und Salicylsäure die katalytischen Konstanten k_{-1}^{SH} und k_1^{SH} auf der Grundlage von Gleichung (6,17) bestimmt. Für die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen wird bei der erstgenannten Säure der in Abschnitt

5.2.7 diskutierte Wert von 3100 l/mol und bei Salicylsäure

$K_f = (460 \pm 240) \text{ l/mol}$ (vgl. Abschnitt 5.2.4) verwendet.

Abbildung 24 Diagramm zur Bestimmung der katalytischen Konstanten der freien Säure für Benzoessäure, Salicylsäure und p-Nitrobenzoessäure



Die Darstellung basiert auf Gleichung (6,17).

Alle eingetragenen Geraden sind Regressionsgeraden. Die zugehörigen Meßdaten gelten für 20,5°C und Ionenstärke 0,1 mol/l. Sie sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

- (1) Auswertung bei Benzoessäure (●) (2) Auswertung bei p-Nitrobenzoessäure mit $k_{-1}^{BSH} = 30500 \text{ l/mol sec}$ (Δ)
- (3) Auswertung bei p-Nitrobenzoessäure mit $k_{-1}^{BSH} = 40000 \text{ l/mol sec}$ (▲)
- (4) Auswertung bei Salicylsäure (○)

In Abbildung 24 ist die Auswertung bei p-Nitrobenzoesäure unter (2) und (3) dargestellt. Die Daten für die mit (2) gekennzeichneten Geraden wurden unter Verwendung von $k_{-1}^{BSH} = 30500 \text{ l/mol sec}$ und $k_{-1}^{BSH} = 700 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec}$ berechnet und sind in Tabelle 19 zusammengefaßt.

Für k_{-1}^{SH} erhält man $(25,7 \pm 3,6) 10^6 \text{ l/mol sec}$ und für $k_1^{SH} = (7,9 \pm 2,0) 10^6 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec}$. Der Quotient aus beiden Konstanten stimmt nicht gut mit K_A überein.

Bessere Übereinstimmung wird erzielt, wenn der Anteil der Katalyse durch das Ionenpaar größer ist. So erhält man aus der in Abbildung 24 mit (3) gekennzeichneten Geraden mit $k_{-1}^{BSH} = 40000 \text{ l/mol}$ aus den Daten, die ebenfalls Tabelle 19 zu entnehmen sind für k_{-1}^{SH} den Zahlenwert:

$$k_{-1}^{SH} = (19,0 \pm 2,7) 10^6 \text{ l/mol sec} \quad (6,31)$$

Für den Achsenabschnitt errechnet sich ein Mittelwert von $1,35 \cdot 10^6 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec}$ mit einer Standardabweichung, die in der Größenordnung des Parameters liegt.

Die Konstante k_1^{SH} kann daher nur näherungsweise angegeben werden, wobei $k_1^{SH} = k_{-1}^{SH} K_A$ verwendet wird.

$$k_1^{SH} = (0,5 \pm 0,2) 10^6 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec} \quad (6,32)$$

Bei Salicylsäure wird analog verfahren. Die Regressionsgerade aus den Werten, die das Ergebnis der Berechnung der katalytischen Konstanten des Ionenpaares bei 3,5-Dinitrobenzoesäure mitberücksichtigt, ist in Abbildung 24 unter (4) eingetragen und gehorcht der Gleichung:

$$\frac{\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{BSH}}}{c_{SH}c_B} = (20,7 \pm 7,4) 10^6 \frac{1}{(1 + K_{65}c_B)c_B} + (0,4 \pm 0,3) 10^6 \quad (6,33)$$

Die Übereinstimmung des Quotienten aus Achsenabschnitt und Steigung mit K_A ist befriedigend.

Für k_{-1}^{SH} und k_1^{SH} erhält man daher als beste Zahlenwerte:

$$k_{-1}^{SH} = (20,7 \pm 7,4) \cdot 10^6 \text{ l/mol sec} \quad (6,34)$$

$$k_1^{SH} = (0,5 \pm 0,2) \cdot 10^6 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec} \quad (6,35)$$

e) p-Cyanphenol

Einige orientierende Messungen mit p-Cyanphenol als Katalysator, die ebenfalls in Tabelle 19 im experimentellen Teil verzeichnet sind, dienen dazu, festzustellen, ob sich Phenole und Carbonsäure bei der beobachteten Säurekatalyse gleichartig verhalten.

Die zu diesem Zweck vorgenommene Abschätzung der katalytischen Konstanten von p-Cyanphenol und dem Ionenpaar aus p-Cyanphenol und Morphin erfolgt unter Berücksichtigung von $k_1^i/k_{-1}^i = K_A$ mit Hilfe der linearen Gleichung (6,36), die man aus (6,28) mit $c_{BSH} = K_f c_{SH} c_B$ erhält.

$$\frac{1}{c_{SH}} = \left(K_A c_B + \frac{1}{1 + K_{65} c_B} \right) (K_f k_{-1}^{BSH} c_B + k_{-1}^{SH}); \quad K_A c_B + \frac{1}{1 + K_{65} c_B} \equiv F(c_B)$$

$$\frac{1}{c_{SH} F(c_B)} = K_f k_{-1}^{BSH} c_B + k_{-1}^{SH} \quad (6,36)$$

Wenn $K_f = 220 \text{ l/mol}$ (vgl. Abschnitt 5.2.3) berücksichtigt wird, erhält man bei einer Abschätzung auf der Grundlage von Gleichung (6,36) unter Verwendung der in Tabelle 19 zusammengefaßten Daten für k_{-1}^{BSH} ungefähr 4500 l/mol sec und für k_1^{BSH} etwa $100 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec}$.

Beide Zahlenwerte sind um etwa eine Größenordnung geringer als die entsprechenden katalytischen Konstanten bei Benzoesäure.

k_{-1}^{SH} und k_1^{SH} müssen durch Extrapolation abgeschätzt werden. Dabei zeigt sich, daß der gegenüber Benzoesäure hundertmal schwächeren Säure p-Cyanphenol etwa um den Faktor von fünfzig geringer katalytische Konstanten zuzuordnen sind. Entsprechend dieser Feststellung ist $k_{-1}^{SH} = 70\,000 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ und $k_1^{SH} = 1600 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec}$.

f) Phenol

Bei Katalyse durch Phenol wird beobachtet, daß die Einstellung des Gleichgewichtes nach Auslösung des Temperatursprunges sehr langsam verläuft. Die Relaxationszeit liegt jenseits des mit dem Temperatursprungverfahren erfaßbaren Bereiches.

Sie ist an Lösungen mit beispielsweise $1,3 \text{ mol/l}$ Morphin und $5 \cdot 10^3 \text{ mol/l}$ Phenol nicht geringer als 1 sec .

Bei Anwendung von Gleichung (6,15), Berücksichtigung von $c_{SH}^0 \approx c_{BSH}$ und der ausschließlichen Katalyse durch Ionenpaare erhält man für k_{-1}^{BSH} als Obergrenze $900 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ und für $k_1^{BSH} \leq 20 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec}$.

Die katalytischen Konstanten des freien Phenols sind auf diesem Wege nicht abzuschätzen. Sie dürften jedoch nicht mehr als $k_{-1}^{SH} \leq 10000 \text{ l/mol}\cdot\text{sec}$ und $k_1^{SH} \leq 200 \text{ l}^2/\text{mol}^2\text{sec}$ betragen.

6.2.2 Folgerungen

Die experimentellen Ergebnisse verdeutlichen, daß die Bildung des 1-Aminoalkohols aus Morpholin und 9-Anthracencarbaldehyd ein Beispiel für eine allgemein säurekatalysierte Reaktion in Acetonitril darstellt. Als Katalysatoren wurden identifiziert: die Säure (SH), das Morpholinium (BH), das homokonjugate des Morpholins (BHB) und das Ionenpaar (BSH).

Tabelle 10: Geschwindigkeitskonstanten der säurekatalysierten Bildung des 1-Aminoalkohols aus Morpholin und 9-Anthracencarbaldehyd

Katalysator i	k_1^i [$l^2/mol^2 \text{ sec}$]	k_{-1}^i [$l/mol \text{ sec}$]	$k_1^{SH,B} a)$ [$l^3/mol^3 \text{ sec}$]	$k_1^{SH,B}/k_1^{SH}$ [l/mol]
HBr: BH^+	170 ± 60	7500 ± 1500		
BHB^+	30 ± 9	1400 ± 200	$300^b)$	1,8
Carbonsäuren:				
Ionenpaare (BSH): 3,5-Dinitrobenzoesäure	~ 700	30500 ± 5000		
Benzoessäure	~ 700	33000 ± 5000		
p-Nitrobenzoessäure	~ 900	~ 40000		
Neutralsäuren (SH):				
Salicylsäure	$\sim 500 \text{ } 000$	$(20,7 \pm 3,6) 10^6$	$3,2 \cdot 10^5$	0,6
p-Nitrobenzoessäure	$\sim 500 \text{ } 000$	$(19,0 \pm 2,7) 10^6$	$27,9 \cdot 10^5$	5,6
Benzoessäure	~ 80000	$(3,5 \pm 0,96) 10^6$	$1,8 \cdot 10^5$	2,2
Phenole:				
Ionenpaare (BSH): p-Cyanphenol	~ 100 < 20	~ 4500 < 900		
Neutralsäuren (SH) p-Cyanphenol	~ 1600 < 200	$\sim 70 \text{ } 000$ $< 10 \text{ } 000$	$\sim 22 \text{ } 000$	~ 14
a) $k_1^{SH,B} = k_1^{BSH} \cdot K_f$ b) $k_1^{SH,B} = k_1^{BHB} \cdot K_{BHB}$				

Die Zahlenwerte, zusammengefaßt in Tabelle 10, umfassen mehrere Größenordnungen.

Die katalytischen Konstanten der Ionenpaare sind geringer als die katalytischen Konstanten der freien Säure.

Sie spiegeln entweder die Katalyse durch das Ionenpaar oder die gemeinsame Katalyse durch Säure und Base wieder. Beide Möglichkeiten führen formal zum gleichen Ergebnis:

$$k_1^{\text{BSH}} c_{\text{BSH}} = k_1^{\text{BSH}} K_f c_{\text{SH}} c_{\text{B}} \quad (6,37)$$

Analoges gilt für die Katalyse durch das homokonjugate Morpholinion:

$$k_1^{\text{BHB}} c_{\text{BHB}} = k_1^{\text{BHB}} K_{\text{BHB}} c_{\text{BH}} c_{\text{B}} \quad (6,38)$$

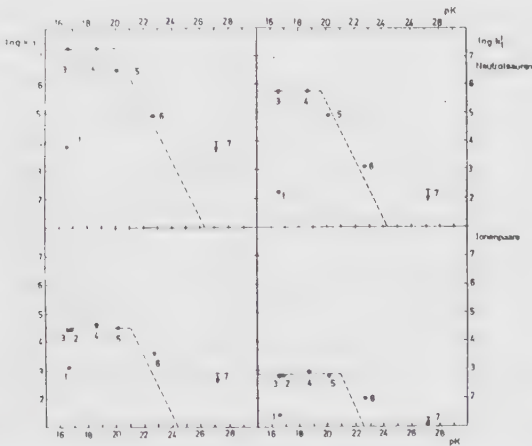
Multipliziert man die katalytische Konstante k_1^{BHB} mit der Konstante K_{BHB} der Homokonjugation des Morpholiniumions und entsprechend die katalytische Konstante k_1^{BSH} mit der jeweiligen Konstanten K_f der Ionenpaarbildung, erhält man die neue Geschwindigkeitskonstanten $k_1^{\text{SH,B}}$ (vgl. Tabelle 10).

Ihnen ist gemeinsam, daß sie einen Faktor, der im Mittel 2,6 beträgt, größer sind als die katalytischen Konstanten der freien Säuren k_1^{SH} , während sich letztere untereinander um mehr als einen Faktor 10^3 unterscheiden. Aus dieser Gemeinsamkeit zwischen den katalytischen Konstanten des homokonjugaten Morpholiniumions und der Ionenpaare folgt, daß das Ionenpaar nicht katalytisch wirksam ist und daß keine konzertierte Säure-Basekatalyse vorliegt.

Die Beantwortung der Frage, ob das Brönsted'sche Katalysengsetz in der von Eigen (vgl. Abschnitt 2.2) modifizierten Form erfüllt ist,

ermöglicht wichtige Schlüsse über die Protonenübertragung bei der Reaktion. In den Diagrammen der Abbildung 25 sind dementsprechend die Logarithmen der katalytischen Konstanten der freien Säuren und der Ionenpaare gegen die Säurestärken aufgetragen.

Abbildung 25 Anwendung des Brönsted'schen Katalysengesetzes auf die allgemeine Säurekatalyse bei Bildung des 1-Aminoalkohols aus 9-Anthracencarbaldehyd und Morpholin



pK_a -Werte wurden Tabelle 6 entnommen; $pK_a(\text{Phenol}) = 27,2$ ⁹¹⁾

- (1) Bromwasserstoffsäure
- (2) 3,5-Dinitrobenzoesäure
- (3) Salicylsäure
- (4) p-Nitrobenzoesäure
- (5) Benzoesäure
- (6) p-Cyanphenol
- (7) Phenol

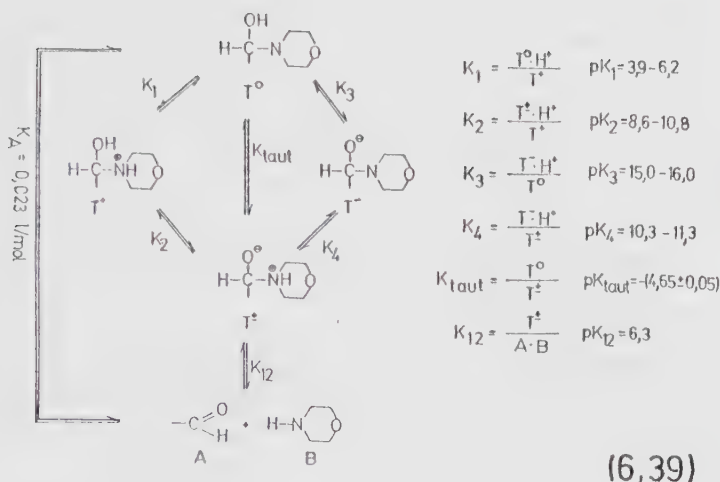
Die eingezeichneten Geraden sind die Grenzgeraden für $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$.

Alle vier Diagramme zeigen analoge Zusammenhänge. Bei den stärkeren Säuren ist die katalytische Konstante unabhängig von der Säurestärke, während bei schwächeren Säuren die katalytischen Konstanten mit der Säurestärke zunehmen. Ausnahmen bilden die Kationsäure BH^+ und das Ionenpaar BHB^+ , deren katalytischen Konstanten wesentlich geringer sind. Im Übrigen lassen sich die Daten durch eine typische Eigenkurve interpretieren. Der Übergangsbereich von $\alpha = 1$ zu $\alpha = 0$ liegt sowohl bei der Katalyse durch SH als auch bei der Katalyse durch BSH zwischen $\text{pK}_a = 19$ und $\text{pK}_a = 21$.

Das Proton des Katalysators wird also auf einen Akzeptor übertragen, dessen Basenstärke diesem pK-Bereich entspricht. Über seine Natur besteht noch keine Klarheit. Der Aldehyd kommt dafür nicht infrage, da er eine zu schwache Base darstellt. Nach der einleitenden Zusammenfassung der Mechanismen bei Carbonyladditionsreaktionen ist zu erwarten, daß es sich um ein Ion oder Zwitterion handelt.

In dieser Hinsicht größere Sicherheit kann eine Betrachtung über die Säurestärke solcher Spezies in wässriger Lösung - nur für dieses Lösungsmittel sind ausreichende Daten verfügbar - bringen.

Dazu wird die Addition von Morpholin und 9-Anthracencarbaldehyd formal in alle möglichen Elementarschritte zerlegt. Dieses Vorgehen ist in Schema (6,39) dargestellt. Es schließt die Bildung eines Zwitterions (T^+) und zweifache Protonenübertragung auf zwei verschiedenen Wegen (über T^- oder über T^+) bis zum Neutralmolekül, dem 1-Aminoalkohol (T^0), ein.



Die eigentliche Abschätzung erfolgt nach einem Verfahren, das Fastrez¹⁰⁰⁾ angegeben hat.

Bei der Bestimmung der Stärke von $T^\pm$ wird zum Beispiel vom pK_a -Wert von N-Äthylmorpholin ($pK_a(\text{Äthyl})$) ausgegangen, der 7,67¹⁰¹⁾ beträgt. Durch formale Substitution von $-CH_3$ durch den Anthrylrest und eines Wasserstoffatoms durch die OH-Gruppe erhält man 1-Morpholin-1-Anthryl-Methylcarbinol, den 1-Aminoalkohol, dessen pK_a -Wert zu bestimmen ist.

Die bei diesem Vorgehen in Rechnung zu stellenden Änderungen der Säurestärke werden durch die Substituentenkonstanten $\sigma^\#$ entsprechend der Taft-Gleichung¹⁰²⁾ erfaßt. Die Reaktionskonstante $\rho_N^\#$ für Morpholinderivate des Typs $X-CH_2$ -Morpholin ist $\rho_N^\# = -1,50$ ¹⁰⁰⁾.

Der pK_a -Wert des 1-Aminoalkohols (T^0) wird dann nach Gleichung (6,40) berechnet.

$$pK_1 = pK(\text{Äthyl}) + S_N^* (\delta_{OH}^* + \delta_{Anthryl}^* - \delta_H^*) \quad (6,40)$$

$\delta_{OH}^* = 1,81$ und $\delta_H^* = 0,49$ ¹⁰¹⁾. $\delta_{Anthryl}^*$ nimmt einen Wert zwischen $-0,35$ und $+1,22^a)$ an.

Diese Unbestimmtheit beeinträchtigt die Brauchbarkeit dieses Verfahrens erheblich. Dennoch läßt sich für pK_1 einen Wert zwischen 3,9 und 6,2 abschätzen.

Bei der Bestimmung von pK_2 kann analog vorgegangen werden. Den Ausgangspunkt bildet Äthanol ($pK_a(\text{EtOH}) = 15,9$). S_A^+ für Alkohole der allgemeinen Struktur $XYZCOH$ ist $-1,45$ ¹⁰⁰⁾. Für pK_2 gilt Gleichung (6,41)¹⁰⁰⁾

$$pK_2 = pK_a(\text{EtOH}) + S_A^* (\delta_{Morph}^* + \delta_{Antryl}^* - \delta_H^*) \quad (6,41)$$

a) Fastrez¹⁰⁰⁾ gibt eine Gleichung an, die die Bestimmung von $\delta_{Anthryl}^*$ ermöglicht.

$$\delta_{Anthryl}^* = (4,77 - pK_a)/0,633$$

pK_a ist der pK -Wert der Anthrylessigsäure, der ebenfalls nicht zur Verfügung steht.

Die einzige Säure der Anthracenreihe über die Daten zu finden sind, ist 9-Anthracencarbonsäure.

Kortüm und Mitarbeiter¹⁰³⁾ geben $pK_a = 3,65$ als unsicheren Wert aus einer Arbeit von 1937 an.

Norman und Ralph⁸⁰⁾ bestimmten den pK -Wert in 80% Cellosolve zu $pK_a = 5,59$.

Da sich der pK -Wert erhöht, wenn zu wässriger Lösung organische Lösungsmittel hinzugefügt werden, muß die letzte Zahl als zu groß gelten.

Angesichts dieser Unsicherheit ist der Unterschied in der Stärke zwischen 9-Anthracencarbonsäure und Anthrylessigsäure zweitrangig. Zum Beispiel erniedrigt die Einführung einer CH_2 -Gruppe in die Benzoesäure den pK -Wert nur um 0,1.

Mit diesen Informationen ist zu erwarten, daß der pK_a -Wert der Anthrylessigsäure zwischen $pK_a = 4$ und $pK_a = 5$ liegt.

$\delta_{Anthryl}^*$ schwankt daher beträchtlich. Man berechnet zwischen $-0,35$ und $+1,22$.

$\mathcal{Z}_{\text{Morph}}^*$ ist gemäß einer Angabe bei Fastrez $\mathcal{Z}_{\text{Morph}}^* = 4,31$.

Die Konstante für die Dissoziation des OH-Protons in T^+ nimmt daher einen Wert zwischen $pK_2 = 8,6$ und $pK_2 = 10,8$ an.

Für die Gleichgewichtskonstante K_{taut} , die den Übergang des Zwitterions in den 1-Aminoalkohol beschreibt, gilt.

$$pK_{\text{taut}} = pK_1 - pK_2 \quad (6,42)$$

Die Differenz der pK-Werte hängt nicht mehr in solch starkem Maße von $\mathcal{Z}_{\text{Anthryl}}^*$ ab, wie die pK-Werte selbst. Daher unterliegt pK_{taut} einer Schwankung von nur 0,1 pK-Einheiten. Man erhält $pK_{\text{taut}} = -(4,65 \pm 0,05)$. Da die Konstante der Bildung des 1-Aminoalkohols K_A in jedem Lösungsmittel denselben Wert annimmt, ist aus $K_A = 0,023 \text{ l/mol}$ und pK_{taut} gemäß

$$pK_{12} = pK_A - pK_{\text{taut}} \quad (6,43)$$

berechenbar. Er erweist sich mit $pK_{12} = 6,3$ als sehr klein.

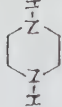
Zur Vollständigkeit fehlt noch die Bestimmung von pK_4 und pK_3 . Dabei kann auf eine Angabe von Diebler und Thorneley¹⁰⁴⁾ zurückgegriffen werden, wonach der pK-Wert des Zwitterions T^+ um 2-3 Einheiten größer ist als der pK-Wert des Amins.

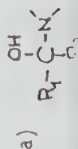
Da der pK-Wert von Morpholin 8,33¹⁰¹⁾ beträgt, erhält man für $pK_4 = 10,3 - 11,3$.

$pK_3 = pK_4 - pK_{\text{taut}}$ führt zu $pK_3 = (15,5 \pm 0,5)$.

Zum Vergleich mit diesen Ergebnissen, wurden in Tabelle 8 pK-Werte von Zwischenprodukten, die durch ähnliche Betrachtungen gewonnen wurden und die sich auf analoge Reaktionen beziehen, zusammengestellt.

Tabelle 11: pK_a -Werte von tetraedrischen Zwischenprodukten bei Carbonylreaktionen aus Literaturangaben

Nukleophil	pK_a	R_1	a)	R_2	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	Lit.
CH_3N	9,81	H		H -	$9,33 \pm 0,1$				15
	101)	H					13,4 - 13,9	11,0-11,5	12
$CH_3NCH_2COO^-$	10,2	H					14,1	11,5	13
CH_3ONH_2	105) 4,73	H			$2,0 \pm 0,3$	8,5	13,8		35
$H_2N-C(=O)-N(CH_3)-NH_2$	106) 1,2	H			$-(1,6 \pm 0,3)$	8,3	$13,0 \pm 0,4$	3,1	106
H_2H-NH_2	101) 6,26	CH_3			5,1	8,8	13,5	10,0	106
CH_3ONH_2	105) 4,73	CH_3			1,7	8,1	12,9		44
	101) 8,33	H		OCH_3	3,01	7,74			100
	101) 8,33	H			3,9 - 6,2	18,6-10,8	15,0-16,0	10,9-11,3	vorliegende Arbeit



Während sich pK_1 , pK_2 und pK_4 in das sich aus der Tabelle ergebende Gesamtbild einfügen, ist der Wert von pK_3 um etwa 1-2 Einheiten größer als nach der Basenstärke des Nukleophils erwartet wird.

Diese Diskrepanz ist aber im Rahmen der Ansprüche, die an das Verfahren gestellt werden nicht erheblich.

Sie beeinträchtigt insbesondere nicht folgende Aussagen:

- a) Existiert ein zwitterionisches Zwischenprodukt $T^{\pm}$, dann ist seine Konzentration im Gleichgewicht mit dem 1-Aminoalkohol und den Ausgangsprodukten sehr gering.

Bei den berechneten Konstanten der Aldehydeinwaagekonzentration

$c_A^0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ und der Morpholinkonzentration $c_B \approx c_B^0 = 1 \text{ mol/l}$ wird sie zu $c_T \approx 10^{-10} \text{ mol/l}$ berechnet.

- b) Die stärkste Base im zyklischen Schema (6,39) ist T^- .

Wird sie aus $T^{\pm}$ durch Reaktion mit Morpholin gebildet, beträgt die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion in wässrigen Lösungen $K_4 \approx 100 - 1000$.

- c) Im Zwitterion sind die Basenstärken der O^- -Gruppe und des Morpholinstickstoffatoms nicht sehr verschieden. Das letztere ist sogar noch geringfügig basischer als das erste. Es fehlt demnach eine treibende Kraft für die intramolekulare Übertragung des Protons vom Stickstoffatom zum Sauerstoffatom ohne Lösungsmittelbeteiligung.

Die Diskussion zeigt, daß das Proton von einer allgemeinen Säure entweder auf $T^{\pm}$ oder auf T^- übertragen werden sollte. Leider ist nicht möglich, aus den Basenstärken in wässriger Lösung auf die Basenstärke in Acetonitril zu schließen, um einen Vergleich mit dem aus der

Brönsted-Beziehung resultierenden pK-Wert von 19,0 - 21,0 anstellen zu können.

6.2.3 Temperatursprungmessungen bei 9-Anthracencarbaldehyd/ Morpholin/Benzoesäure an Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen von Tetraäthylammoniumbenzoat.

Durch alle bisher beschriebenen Experimente konnte allgemeine Basenkatalyse weder ausgeschlossen, noch nachgewiesen werden.

Beträgt zum Beispiel $k_{-1}^B = 1 \text{ l/mol sec}$, ist für 1,5-molare Morpholinlösungen die reziproke Relaxationszeit $1/\tau_B = 0,2 \text{ sec}^{-1}$, ein Wert, der in der Größenordnung der experimentellen Streuung der Temperatursprungmessungen liegt. Eine Identifizierung von Morpholin als Katalysator ist somit nicht möglich.

Auch Katalyse durch die anderen basischen Komponenten bei Lösungen von 9-Anthracencarbaldehyd, Morpholin und Carbonsäuren in Acetonitril ist unter den Bedingungen, unter denen die bisherigen Experimente durchgeführt wurde, nicht festzustellen.

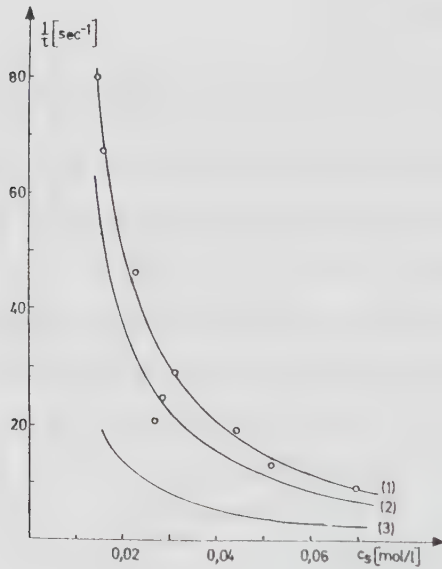
Zwar würde für das Benzoatanion unter Zugrundelegung des zur allgemeinen Säurekatalyse komplementären Brönsted-Gesetzes k_{-1}^S etwa $10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{sec}$ betragen. Da aber die Benzoatkonzentration nur 10^{-4} bis 10^{-5} mol/l beträgt, ist der Anteil $1/\tau_S$ an der Gesamtrelaxationszeit für einen Nachweis zu gering.

Er kann dagegen geführt werden, wenn bei Erhaltung der Ionenstärke von 0,1 mol/l ein Teil des Leitsalzes durch ein geeignetes Tetraalkylammoniumbenzoat ersetzt und so eine Vergrößerung der Benzoatkonzentration erreicht wird.

Mit diesem Ziel wurde eine Meßreihe, deren Daten in Tabelle 21 zusammengefaßt sind, mit 9-Anthracencarbaldehyd und Morpholin als Reaktionssystem, Benzoesäure als katalysierende Komponente und Tetraäthylammoniumbenzoat als teilweisen Ersatz des Leitsalzes Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat aufgenommen.

Abbildung 26 gibt den sich daraus ergebenden Zusammenhang der reziproken Relaxationszeit mit der Benzoatkonzentration wieder.

Abbildung 26 Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit von der Konzentration des Benzoatanions bei konstanter Morpholinkonzentration



- (1): berechnet nach Gleichung (6,43) für $i=SH$, B_{SH} und $K_{65}^B = 2,9 \text{ l/mol}$, $K_{65}^S = 300 \text{ l/mol}$ und $K_{SHS} = 8000 \text{ l/mol}$.
 (2): analoge Berechnung mit $K_{65}^S = 500 \text{ l/mol}$
 (3): Differenz (1)-(2)

Auffallend ist die starke Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit von der Benzoat-Konzentration. Bei einer entsprechenden Lösung ohne Benzoatzusatz sollte sich das Gleichgewicht mit einer Relaxationszeit von $\tau = 4,7 \text{ msec}$ (entsprechend $1/\tau = 213 \text{ sec}^{-1}$) einstellen. Aber schon $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ Benzoat vergrößern die Relaxationszeit auf $\tau = 12,5 \text{ msec}$ (entsprechend $1/\tau = 80 \text{ sec}^{-1}$). Weitere Vervierfachung von c_s bewirkt, daß sich das Gleichgewicht noch um einen Faktor von 10 langsamer einstellt.

Dieser experimentelle Befund kann nicht erklärt werden, indem unter Voraussetzung von Gleichung (6,15) Katalyse durch die freie Säure, das Ionenpaar, das Säureanion und möglicherweise das homokonjugaten Anion der Säure aufgenommen wird.

Zwar führt die Zugabe von Benzoat zu der Lösung von Aldehyd, Morpholin und Säure zu einer Abnahme der Konzentration der freien Säure und somit zu einer Verringerung von $1/\tau_{SH}$. Aber der Einfluß auf die Gesamtrelaxationszeit ist gering und keinesfalls ausreichend zur Erklärung des beobachteten Zusammenhanges.

Der hyperbolische Verlauf weist dagegen darauf hin, daß das Säureanion ebenfalls als Base einen Wasserstoffbrückenkomplex mit dem 1-Aminoalkohol bilden kann. In diesem Fall ist Gleichung (6,15) in der Form (6,4) anzuwenden, in der K_{65}^s die Konstante der Wasserstoffbrückenkomplexbildung mit Benzoat bezeichnet^{a)}.

a) Die Konstanten K_{65} werden durch ein hochgestelltes B bei Komplexbildung mit Morpholin und durch ein hochgestelltes s bei Komplexbildung mit Benzoat unterschieden.

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{i=1}^N \left(k_i^i c_B + \frac{k_{-1}^i}{1 + K_{65}^S c_S + K_{65}^B c_B} \right) \quad (6,44)$$

Bei allen früheren Messungen war $K_{65}^S c_S \ll 1 + K_{65}^B c_B$. Bei den vorliegenden Messungen wurden aber wesentlich größere Benzoatkonzentrationen verwendet, so daß $K_{65}^S c_S \approx 1 + K_{65}^B c_B$.

In Abbildung 26 ist die berechnete Funktion (1), bei der Katalyse durch die freie Säure und das Ionenpaar berücksichtigt und K_{65}^S zu 300 l/mol angenommen wurde, eingetragen. Sie steht im Einklang mit den Meßergebnissen.

Diese Übereinstimmung ist aber nur hinreichend, Katalyse durch das Benzoatanion auszuschließen, wenn es unter Zugrundelegung von Gleichung (6,44) keinen anderen Basenkatalyse beinhaltenden Satz von Parametern geben kann, der die experimentellen Daten ebenfalls erklärt.

Dazu ist folgende Überlegung hilfreich.

Bei $K_{65}^S > 300$ l/mol verläuft die wie (1) berechnete Kurve unterhalb der durch die experimentellen Werte bestimmten Funktion. In Abbildung 26 ist dieser Fall für $K_{65}^S = 500$ l/mol eingetragen und als (2) bezeichnet. Wird die Differenz (1)-(2) gebildet, erhält man Kurve (3). Diese Funktion hat einen analogen Verlauf wie (1) und (2) und stellt $1/\tau - \frac{1}{\tau_{SH}} - \frac{1}{\tau_{BSH}} = \frac{1}{\tau_S}$ dar. Wenn sie zur Beschreibung der Basenkatalyse durch S^- geeignet sein soll, muß die reziproke spezifische Relaxationszeit $1/\tau_S$ mit zunehmender Benzoatkonzentration abnehmen.

Nach dem Zusammenhang (6,44), der diesen Fall beschreibt und dessen Bild eine Hyperbel mit positiver Steigung im ersten Quadranten des Koordinatensystems ist, nimmt aber $1/\tau_s$ mit der Benzoatkonzentration zu.

$$\frac{1}{\tau_s} = \left(K_A c_B + \frac{1}{1 + K_{65}^S c_S + K_{65}^B c_B} \right) k_{-1}^S c_S = \frac{k_{-1}^S c_S}{1 + K_{65}^S c_S + K_{65}^B c_B} \quad (6,45)$$

Somit ist eine Interpretation der Experimente durch andere Parameterkombinationen als die der Funktion (1) in Abbildung 26 nicht möglich.

Katalyse durch das Benzoatanions ist im Rahmen der Aussagegenauigkeit der Experimente auszuschließen. Diese Feststellung ist generell auf die allgemeine Basenkatalyse übertragbar.

6.2.4 Temperatursprungmessungen von 10-substituierten 9-Anthracen-carbaldehyden und Morpholin

Um weitere Hinweise auf den Mechanismus der Reaktion zu erhalten, wurde die Katalyse durch Benzoesäure bei Variation der Aldehydkomponente untersucht.

Wie aus den in Tabelle 19 zusammengefaßten Meßwerten hervorgeht, zeigen die gemessenen Relaxationszeiten eine deutliche Abhängigkeit von dem Aldehyd.

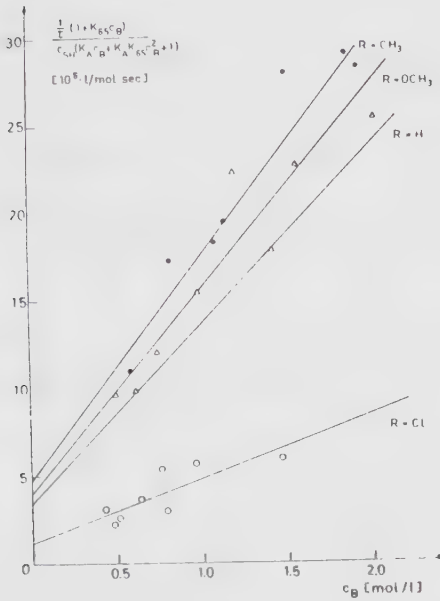
Bei gleichen, durch Morpholin- und Säurekonzentration vorgegebenen experimentellen Bedingungen ist die reziproke Relaxationszeit bei 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd geringer als bei 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd. Dieses Verhalten ist der bei der Gleichgewichtsmessung (vgl. 5.1.5) beobachteten Systematik entgegengesetzt.

Eine weitergehende Analyse der Meßdaten geht von der gleichzeitigen Anpassung von k_{-1}^{SH} und k_{-1}^{BSH} unter Berücksichtigung der Bedingung $k_1^i/k_{-1}^i = K_A$ (Gleichung 6,36) aus.

Zahlenwerte von K_A werden Tabelle 5 entnommen.

Die in Abbildung 27 wiedergegebenen Zusammenhänge führen zu den in Tabelle 12 zusammengefaßten Ergebnissen:

Abbildung 27 Diagramm zur Bestimmung von k_{-1}^{BSH} und k_{-1}^{SH} bei verschiedenen 9-Anthracencarbaldehyden, Morpholin und Benzoessäure



Auftragung entsprechend Gleichung (6,36)
 (•) für 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd, (Δ) für 10-Methoxy-9-Anthracencarbaldehyd, ($\circ$) 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd.
 Die Gerade für 9-Anthracencarbaldehyd ($R = H$) wurde unter Verwendung der in Abschnitt 6.2.1 bestimmten Konstanten berechnet.

$$\frac{\frac{1}{\tau} (1 + K_{65} c_B)}{c_{SH} (K_A c_B + K_A K_{65} c_B^2 + 1)} = \frac{1}{c_{SH} F(c_B)}$$

Tabelle 12: Geschwindigkeitskonstanten der säurekatalysierten Bildung der 1-Aminoalkohols aus Morpholin und substituierten 9-Anthracencarbaldehyden mit Benzoesäure als Katalysator

R	Cl	H	CH ₃	OCH ₃
Steigung [10 ⁶ l ² /mol ² sec]	3,6 ± 0,5		4,8 ± 1,3	4,0 ± 1,1
Achsenabschn. [10 ⁶ l/mol sec]	1,2 ± 0,5		13,2 ± 2,0	11,6 ± 1,8
k ₋₁ ^{BSH} [10 ⁴ l/mol sec]	1,2 ± 0,2	3,3 ± 0,5	5,2 ± 0,8	4,6 ± 0,7
k ₁ ^{BSH} (a) [l ² /mol ² sec]	± 1400 ± 320	± 700 ± 210	± 400 ± 200	± 400 ± 200
k ₋₁ ^{SH} [10 ⁶ l/mol sec]	1,2 ± 0,5	3,5 ± 0,95	4,8 ± 1,3	4,0 ± 1,1
k ₁ ^{SH} (a) [10 ⁴ l ² /mol ² sec]	12,0 ± 6,2	8,0 ± 3,2	-4,0 ^{b)}	-4,0 ^{b)}

a) berechnet aus $k_{-1}^i / k_1^i = K_A$; Die Fehlerbereiche wurden daraus durch Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes bestimmt.

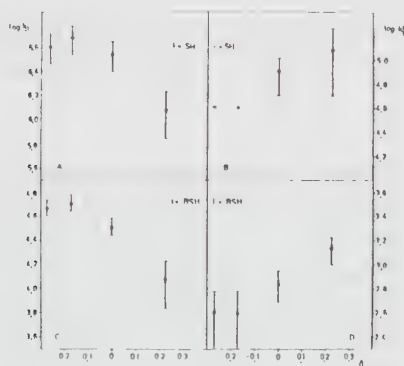
b) Der Fehler der Konstanten erreicht den Wert der Konstanten selbst.

Die Geschwindigkeitskonstanten hängen deutlich von der Aldehydkomponente ab.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion k_1^{BSH} und k_1^{SH} werden größer mit abnehmender Basizität des Aldehyds. Die Konstanten der Rückreaktion k_{-1}^{BSH} und k_{-1}^{SH} werden mit abnehmender Basizität des Aldehyds kleiner.

Wie aus Abbildung 28, in der für alle in Tabelle 12 angeführten katalytischen Konstanten eine Auftragung nach der Hammett-Gleichung vorgenommen wurde, hervorgeht, besteht kein linearer Zusammenhang zwischen den Logarithmen der katalytischen Konstanten und den Hammett'schen σ -Werten.

Abbildung 28 Auftragung gemäß der Hammett-Beziehung für die Konstanten k_{-1}^{SH} , k_1^{SH} , k_{-1}^{BSH} und k_1^{BSH}



Zahlenwerte wurden aus Tabelle 12 entnommen.

(A): k_{-1}^{SH} ; (B): k_1^{SH} ; (C): k_{-1}^{BSH} ; (D): k_1^{BSH}

Aus den Diagrammen (A) und (C) geht eher hervor, daß nur eine stetig gekrümmte Funktion die experimentellen Werte erfüllt.

Aus den Diagrammen für die Konstanten der Hinreaktion können keine weiteren Schlüsse gezogen werden, da die Konstanten selbst mit einem zu großen Fehler behaftet sind.

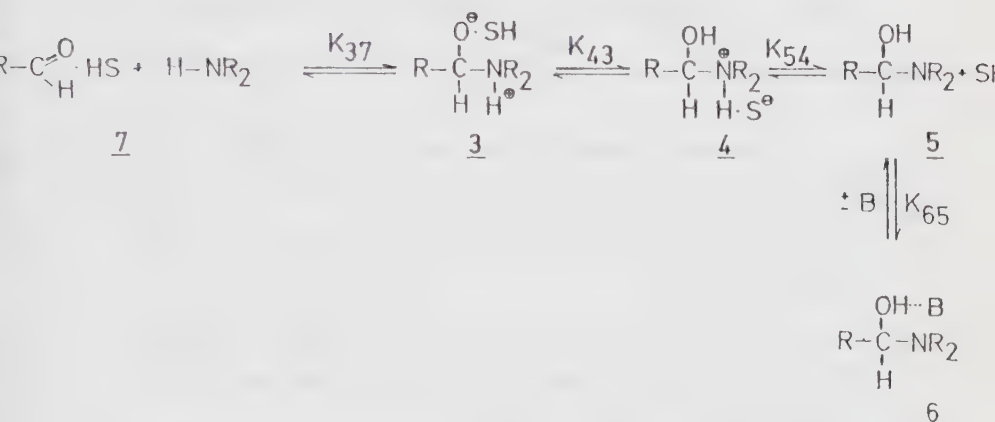
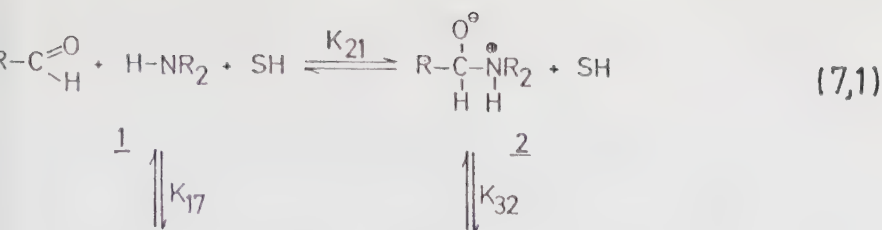
Eine Interpretation dieser Beobachtung ist beim gegenwärtigen Informationsstand nicht möglich.

7. Mechanismus

7.1 Alternative Mechanismen

Die in der Diskussion des Mechanismus der allgemein säurekatalysierten Reaktion formal zu berücksichtigenden Alternativen (vgl. Schema 7,1) sind:

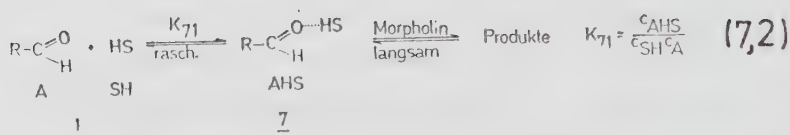
- a) Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Additionsschritt; die Protonenübertragung erfolgt demgegenüber rasch.
- b) Nach rascher Addition unter Bildung eines Zwischenprodukts erfolgt die Protonenübertragung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.



Auf ihre Merkmale und die sich daraus ableitenden experimentellen Beobachtungen soll näher eingegangen werden.

7.1.1 Geschwindigkeitsbestimmende Addition

Bei einem mehrstufigen Mechanismus, der sich durch die geschwindigkeitsbestimmende Ausbildung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung auszeichnet, sollte die allgemeine Säurekatalyse durch Erhöhung der Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffatoms nach vorangehender Assoziation der Carbonylgruppe mit der Säure erfolgen (Schema 7,2).



Aktivierende Teilreaktionen dieser Art sind zum Beispiel bei der säurekatalysierenden Enolisierung von Ketonen¹⁰⁸⁾ oder für die säurekatalysierte Halogenierung von Ketonen in α -Stellung¹⁰⁷⁾ beobachtet worden.

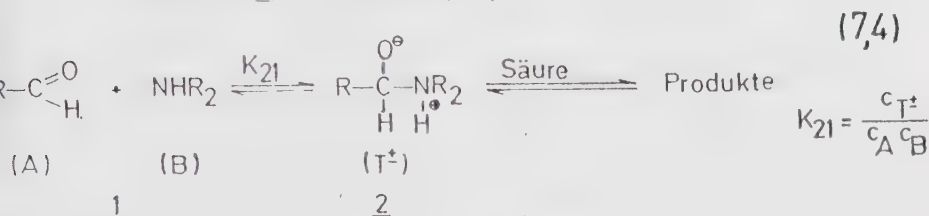
Wäre ein Gleichgewicht entsprechend Schema (7,2) von Bedeutung, müßte die katalytische Konstante k_1^{SH} stark von der Basizität der Aldehydkomponente abhängen (Gleichung 7,3).

$$k_1^i = K_{71} k_{73} \quad (7,3)$$

Der Zahlenwert von K_{71} und somit k_1^{SH} würde bei 9-Anthracencarbaldehyd deutlich über dem bei dem weniger basischen 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd liegen. Auch wird eine Zunahme von k_1^{SH} bei Variation des Katalysators in der Reihenfolge Benzoesäure < p-Nitrobenzoesäure < 3,5-Dinitrobenzoesäure erwartet, da es sich bei K_{71} um die Bildungskonstante für ein Säure-Basen-Assoziat handelt, die eine K_f entsprechende Abhängigkeit von der Säurekomponente aufweisen sollte.

7.1.2 Geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung

Bei geschwindigkeitsbestimmender Protonenübertragung und raschem Additionsschritt ist die Ausbildung des zwitterionischen Zwischenproduktes (2) erforderlich (7,4).



Dieser Reaktionsweg wird - wie in Abschnitt 3.3 dargelegt - ausführlich bei analogen Reaktionen in Wasser diskutiert.

Er verlangt ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten von der Basizität des Aldehyds ¹⁴⁾.

Bei den stärker sauren Aldehyden werden größere Werte von K_{21} erwartet als bei den Carbonylkomponenten von geringerer Säurestärke (Gleichung 7,5).

$$k_1^i = K_{21} k_{32} \quad (7,5)$$

Die Protonenübertragung von der allgemeinen Säure erfolgt auf das Sauerstoffatom des Zwitterions (2). Die Übertragung ist diffusionskontrolliert, sofern die Basizität des Katalysators geringer ist als die Basizität des Sauerstoffatoms von (2).

Infolge der geringen Konzentration des Zwitterions ist dieser Reaktionsschritt dennoch geschwindigkeitsbestimmend.

Bei der Anwendung des Brönsted'schen Katalysengesetzes wird eine typische Eigen-Kurve erwartet mit waagerechtem Ast bei starken Säuren und einen zur Säurestärke proportionalen Abfall der Geschwindigkeitskonstanten, wenn die Basizität des Katalysators größer ist als die Basizität von (2).

7.1.3 Konzertierter Mechanismus

Eine konzertierte Reaktion, in der gleichzeitig die Kohlenstoff-Stickstoffbindung gebildet und ein Proton auf das Sauerstoffatom übertragen wird, erfordert eine deutliche Abhängigkeit der katalytischen Konstanten von den pK-Werten ¹⁴⁾. Da im Übergangszustand beide Bindungen nur unvollständig ausgebildet sein würde, müßte sich darin die unterschiedliche Stärke der OH-Bindung der Säuren wieder spiegeln.

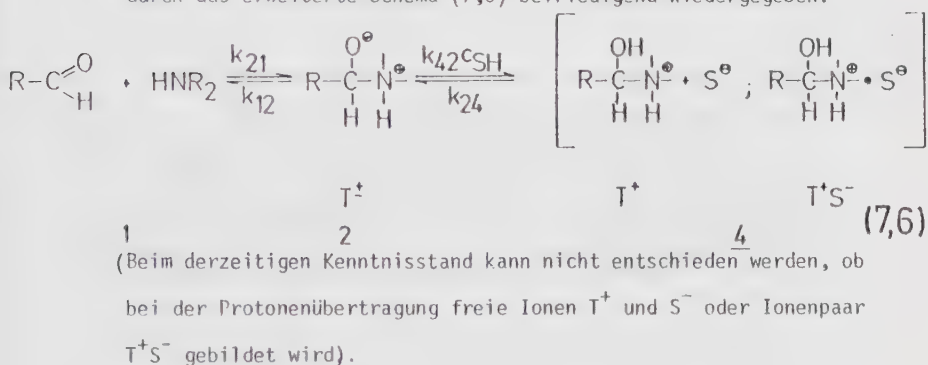
7.2. Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse erlauben eine Unterscheidung zwischen den drei Alternativen.

Da die Konstante k_1^{SH} bei 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd am größten ist und mit zunehmender Basizität des Aldehyds abnimmt, wird ausgeschlossen, daß das Gleichgewicht (7,2) auftritt.

Gegen einen konzertierten Reaktionsablauf spricht die geringe Abhängigkeit der katalytischen Konstanten von den pK_a -Werten der Säuren ¹⁴⁾.

Dieser Gesichtspunkt und der in Abschnitt 6.2.2 ausführlich diskutierte Zusammenhang der katalytischen Konstanten mit der Säurestärke des Katalysators, der die Form einer typischen Eigenkurve aufweist, weisen auf geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung hin. Ein vorgelagertes Gleichgewicht verschiebt sich mit zunehmender Basizität des Aldehyds zu den Ausgangsstoffen hin. Die Beobachtungen stehen also im Einklang mit Gleichung (7.4). Sie werden durch das erweiterte Schema (7,6) befriedigend wiedergegeben.



Die Geschwindigkeitskonstante der Protonenübertragung k_{42} übersteigt den unter Zugrundelegung der von Smoluchowski ¹³⁵⁾ für die Kinetik der Koagulation kolloider Teilchen abgeleiteten Gleichung (7,7)

$$k_{42} = \frac{4\pi N_o f_{AB} D_{AB}}{1000} \quad [\text{l/mol-sec}] \quad (7,7)$$

(N_0 : Lohschmidt'sche Zahl, $r_{AB} = r_T + r_{\text{Säure}}$: Summe der wirk-
samen Radien der Reaktanten, $D_{AB} = D_T + D_{\text{Säure}}$: Summe der
Diffusionskoeffizienten der Reaktanten)

berechneten Wert von $k_{42} = 10^{10}$ l/mol sec nicht^{a)}. Dabei wurden
 r_{AB} zu $9 \text{ \AA}$ und D_{AB} zu $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ berücksichtigt.

Da $k_1^{\text{SH}} = K_{12} k_{42}$, erhält man unter Zuhilfenahme des Wertes von
 $k_1^{\text{SH}} = 500000 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec}$ der katalytischen Konstanten bei der
Katalyse durch p-Nitrobenzoesäure, für die Gleichgewichtskonstante
der Bildung des Zwitterions $T^\pm$ $K_{12} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ l/mol}$.

Der 1-Aminoalkohol ist demnach um 4 kcal/mol stabiler als das
von ihm abgeleitete zwitterionische Zwischenprodukt.

a) Bei der Ableitung der Smoluchowski-Gleichung wird die Vorstellung
der Diffusion starrer Kugeln zugrundegelegt. Dieses Modell führt
zu einem maximalen Wert von Geschwindigkeitskonstanten bei
diffusionskontrollierten Reaktionen in kondensierter Phase.
Bessere Näherungen (36, 45), die die Wechselwirkung der Reaktanten
untereinander mitberücksichtigen, führen zu Zahlenwerten die
um etwa 1/3 geringer sind als die nach der Smoluchowski-Gleichung
berechneten.

b) $r_T \approx 6 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Säure}} \approx 3 \text{ \AA}$; Approximative Werte aus Literatur-
angaben (33).
Diffusionskoeffizienten wurden nach der Stokes-Einstein'schen
Gleichung (a) berechnet.

$$D = \frac{RT}{6\pi N_0 \eta r} \quad (a)$$

(η : Viskosität; $\text{CH}_3\text{CN}(20^\circ\text{C}) = 3,5891 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm sec}^{(37)}$)

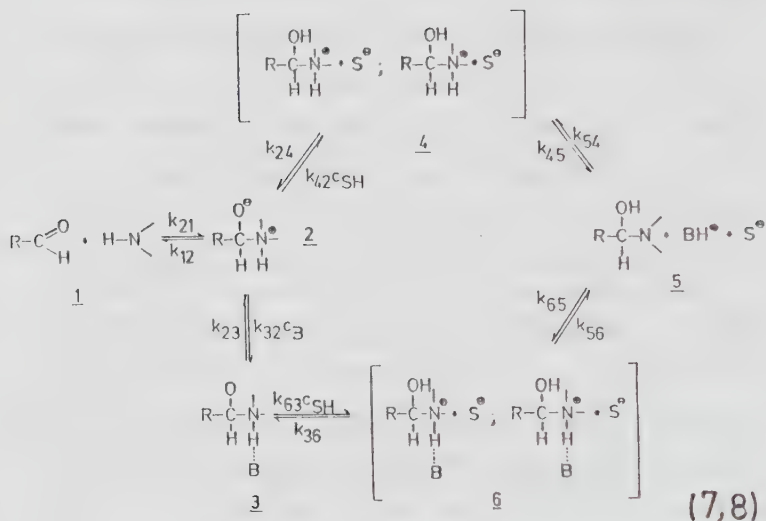
r: Radius wie oben

Man erhält Werte von $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}$ bei $r = 3 \text{ \AA}$ und

$D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}$ bei $6 \text{ \AA}$.

Es bleibt zu untersuchen, wie der Reaktionsweg beschaffen ist, bei dem formal Ionenpaarkatalyse beobachtet wird. Hier deuten die Ergebnisse darauf hin, daß die Lebensdauer der zwitterionischen Zwischenstufe $T^{\ddagger}$ ausreichend für eine Komplexbildung mit Morpholin ist. Dieser Komplex reagiert anschließend mit der Säure im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Struktur des Komplexes sollte zu der des homokonjugaten Morpholiniumions analog sein.

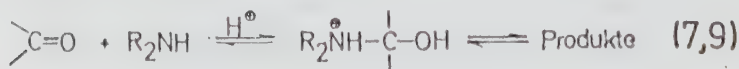
Da die sterische Hinderung für die Bildung eines Komplexes im Zwitterion größer als im Morpholiniumion ist, ist bei vergleichbarem pK_a -Wert eine Gleichgewichtskonstante $K = 2,6 \text{ l/mol}$ im Vergleich zu $K_{BHB} = 10 \text{ l/mol}$ des Morpholiniumions plausibel. Diese Abfolge der Elementarschritte ist zwar vergleichbar mit dem Mechanismus, den Diebler und Thorneley ¹²⁾ der allgemein basenkatalysierten Reaktion in alkalischem Medium zuordneten. Die Abstraktion des Protons vom Stickstoff des 1-Aminoalkohols stellt dort jedoch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar, während im vorliegenden Fall dem Reaktionsschritt, der die Wechselwirkung zwischen der Base und der N-H-Gruppe beschreibt, eine geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung folgt. Der vollständige Mechanismus läßt sich gemäß Schema (7,8) zusammenfassen.



Er unterscheidet sich in mehreren Punkten von dem, der für analoge Reaktionen in Wasser aufgestellt wurde (vgl. Abschnitt 2,5).

Die Bildung eines zwitterionischen Zwischenproduktes, dessen geschwindigkeitsbestimmender Protonierung und sein Übergang zum 1-Aminoalkohol entspricht dem auch von anderen Autoren ^{14, 12,13)} beobachteten Reaktionsweg 1 - 2 - 4 - 5.

Ein intramolekularer Protonentransfer kommt nicht in Betracht. Auch ein Reaktionsweg nach Schema (7,9) tritt unter den hier herrschenden Bedingungen nicht auf.



Der hier beobachtete Reaktionsweg, in den die Zwischenstufe vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einen Komplex bildet, ist in wässriger Lösung nicht beobachtet worden.

Die Tatsache, daß von $T^{\pm}$ zwei Reaktionswege ausgehen, auf denen die Reaktionen gleichzeitig abläuft, ist der bisher direkteste Beweis für die Existenz dieses Zwischenproduktes.

Das Lösungsmittel Acetonitril beeinflusst den Mechanismus nur geringfügig. Für die Existenz des Zwischenproduktes sind hauptsächlich die Eigenschaften der Ausgangsprodukte maßgebend. Dagegen ist der bei dem Reaktionsweg 1 - 3 - 6 - 5 beobachtete Komplex aus dem Zwischenprodukt und Morpholin typisch für das Verhalten von Säuren und Basen in aprotischen Lösungsmitteln.

Experimenteller Teil

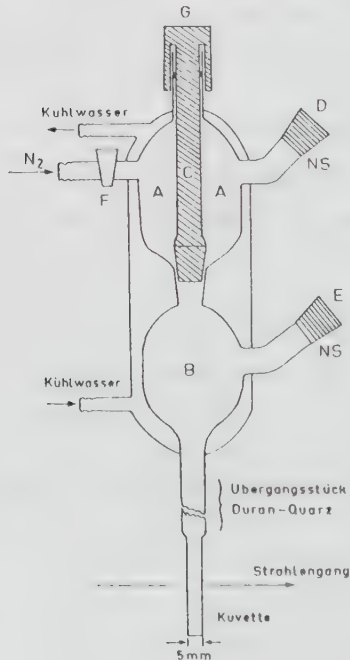
8. Gleichgewichtsmessungen

8.1. Experimentelle Durchführung der Bestimmung der Konstanten

K_A und K_{65}

Zur Bestimmung der Konstanten K_A und K_{65} wird eine in Abb. 29 schematisch dargestellte Meßzelle aus Duranglas verwendet.

Abbildung 29 Schematische Darstellung einer thermostatierbaren Einrichtung zur spektroskopischen Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten bei langsamer Zersetzung eines Reaktanten unter Schutzgasatmosphäre



Sie besteht aus zwei gleichzeitig thermostatisierbaren Kammern A und B, die durch einen Teflonstopfen C gegeneinander abgeschlossen werden können.

An die untere Kammer B, die die Lösung des Aldehyds in Konzentrationen zwischen 1 und $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l enthält, ist eine Quarzküvette mit der Schichtdicke 0,5 cm angeschmolzen.

Die Kammer A enthält Morpholin in einer Menge, aus der sich je nach Messung eine Einwaagekonzentration nach dem Mischen von 0,3 bis 1,6 mol/l berechnet.

Beide Kammern können durch NS-Schliffhülsen D und E getrennt beschickt werden. Das Teflon-Ventil F (Fabrikat Young) ermöglicht das Arbeiten im Stickstoffgegenstrom. Durch die Schliffhülse E wird vor der Messung ein Platinwiderstandsthermometer, das die Temperatur auf $\pm 0,1^\circ$ genau zu messen erlaubt, eingeführt.

Während des Versuchs befindet sich die beschriebene Meßzelle in einer Halterung im Küvettenraum des Spektralphotometers Zeiss DMR 21. Nach erfolgter Temperatureinstellung und nach ermittelter Extinktion der Lösung des Aldehyds werden durch Öffnen des Stopfens C mit Hilfe der Rändelschraube G die Komponenten gemischt und die Extinktion bei der infrage kommenden Wellenlänge gemessen.

In Fällen, wo die Bildung des 1,1-Diamins sich als störend erwies, wird die Extinktion über einen Zeitraum von etwa 5 Minuten registriert. Zur Bestimmung der Konstanten wird der auf den Zeitpunkt des Mischens extrapolierte Wert verwendet.

Tabelle 13: Meßergebnisse der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Bildung des 1-Aminoalkohols aus 9-anthracencarbaldehyd und Morpholin (K_1) und des Wasserstoffbrückenkomplexes (K_{65}) in verschiedenen Lösungsmitteln.

Benzol			o-Dichlorbenzol ^{b)}			Benzonitril			Acetonitril			Äthanol		
c_B^0 [mol/l]	y [l/mol] ^{a)}	c_B^0 [mol/l]	y [l/mol] ^{a)}	c_B^0 [mol/l]	y [l/mol] ^{a)}	c_B^0 [mol/l]	y [l/mol] ^{a)}	c_B^0 [mol/l]	y [l/mol] ^{a)}	c_B^0 [mol/l]	y [l/mol] ^{a)}	c_B^0 [mol/l]	y [l/mol] ^{a)}	c_B^0 [mol/l]
0,602	0,1224	0,208	0,0336	0,442	0,0569	0,709	0,0695	0,299	0,0382					
0,968	0,1877	0,382	0,0775	0,851	0,0830	0,851	0,0851	0,662	0,0481					
1,054	0,1856	0,665	0,1094	1,044	0,0994	1,049	0,0876	0,897	0,0567					
1,312	0,2439	0,765	0,1104	1,230	0,1068	1,231	0,0987	0,945	0,0575					
1,647	0,2962	1,147	0,1498	1,584	0,1450	1,584	0,1334	0,897	0,0493					
1,694	0,2942	1,639	0,2112	1,914	0,1678	1,241	0,1103	1,281	0,0769					
		2,294	0,2666			1,772	0,1435	1,494	0,0865					
						1,914	0,1463	1,494	0,0695					
								1,650	0,0865					

Temperatur: $20,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$; keine Inertsalzzugabe.

Die Messungen wurden mit dem Spektralphotometer Zeiss DMR 21 durchgeführt.

$$a) \quad y = \frac{E_0 - E}{\Delta E_0}$$

b) bei $21,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

c) Die Einwagekonzentration von 9-anthracencarbaldehyd wurde unter Einhaltung der Bedingung für die Extinktion $0,4 < E_0 < 0,8$ gewählt.

Die Extinktion wurde bei 2300 cm^{-1} aufgenommen (Schichtdicke $0,5 \text{ cm}$).

Tabelle 1: Messergebnisse der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Bildung des 1-Aminoalkohols aus in 10-Stellung substituierten 9-Anthracencarbaldehyden und Morpolin (K_1) und des Wasserstoffbrückenkomplexes (K_{65}) in Acetonitril

9-Chlor-10-Anthracen- carbaldehyd	10-Methyl-9-Anthracen- carbaldehyd	10-Methoxy-9-Anthracen- carbaldehyd	10-Methoxy-9-Anthracen- carbaldehyd
c_3^0 [mol/l] y	c_3^0 [mol/l] y	c_3^0 [mol/l] y	c_3^0 [mol/l] y
0,444	0,179	0,928	0,765
0,543	0,205	(1,048	1,020
0,855	0,252	1,236	1,236
1,020	0,277	1,505	1,505
1,273	0,352	1,789	1,505
(1,505	0,430)	1,955	1,591
1,923	0,448		1,710
2,307	0,522		1,922
			2,307

Die Meßbedingungen entsprechen den in Tabelle 15 angegebenen.

Die in Klammern gesetzte Zahlen werden nicht zur Bestimmung herangezogen, da ihr Abstand von der Ausgleichsgeraden des 7- bis 10-fache der Standardabweichung beträgt.

a) vgl. Tabelle 13, Anmerkung a) und c)

b) $\bar{V} = 23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

c) $\bar{V} = 23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Die Ergebnisse einer Meßreihe zur Bestimmung von K_A und K_{65} bei 9-Anthracencarbaldehyd und Morpholin in den Lösungsmitteln Benzol, o-Dichlorbenzol, Benzonitril, Acetonitril und Äthanol sind in der Tabelle 13 wiedergegeben.

Tabelle 14 enthält die Ergebnisse einer Meßreihe, bei der 10-substituierte 9-Anthracencarbaldehyde in Acetonitril verwendet wurden.

8.2 Experimentelle Durchführung der Bestimmung der Konstanten der Bildung des Ionenpaares aus Benzoesäure und Morpholin und aus p-Cyanphenol und Morpholin

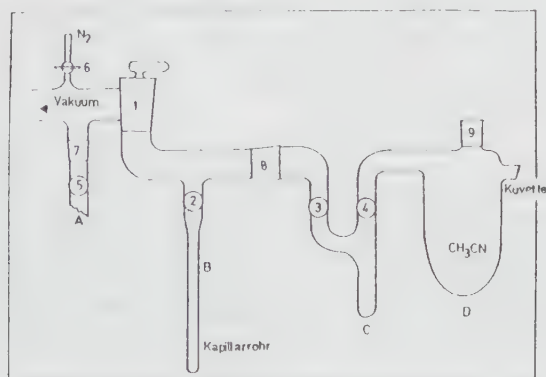
Benzoesäure und p-Cyanphenol reagieren sehr empfindlich mit Basen. Bereits $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l Morpholin können im Spektrum der Benzoesäure, die in einer Konzentration von etwa 10^{-3} mol/l vorliegt, nachgewiesen werden.

Bei der Bestimmung von K_f für die Bildung der Ionenpaare mußten die Meßlösungen, bei denen die Basenkonzentration zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l und 10^{-2} mol/l betrug, daher unter Inertgasatmosphäre hergestellt werden.

8.2.1 Aufbau der Apparatur

Das Einhalten der dargestellten Bedingungen ist mit den in Abbildung 30 schematisch wiedergegebenen Apparatur möglich.

Abbildung 30 Schematische Darstellung einer Apparatur zur Herstellung von Morpholinlösungen in Acetonitril



Sie besteht aus den vier Hauptgruppen A, B und D, die gegeneinander mit dem 15 mm Schliffhahn 1 und den Ventilen 3 und 4 abschließbar sind.

Der Bauteil A umfaßt Vorratsgefäße, die Acetonitril und Morpholin, das über Molekularsieb (3 Å, Merck) aufbewahrt wird, enthalten.

Er ist über eine Kegelschliffverbindung mit dem zu einer Hg-Diffusionspumpe führenden Fallenteil verbunden.

An Teil B ist eine etwa 10 cm lange Durankapillare angeschmolzen, die mit Hilfe des Ventils (2) abgeschlossen werden kann. Der Durchmesser der Kapillare beträgt 0,5 mm. Das Volumen der Kapillare in Abhängigkeit von der Füllhöhe wurde vor dem Anschmelzen an die Apparatur bestimmt, indem sie mit wechselnden Mengen von Quecksilber gefüllt und die Masse durch Auswiegen bestimmt wurde. Der Zusammenhang zwischen der Füllhöhe des Quecksilbers ($\rho = 13,5939^{20}_{4} 109$) u.d. Volumen erfüllt die Gleichung einer Geraden, die durch

$$\text{Höhe (cm)} = 353,3 \text{ (cm/ml) Volumen (ml)} + 0,0895 \text{ (cm)} \quad (8,1)$$

gegeben ist.

Bauteil C stellt eine Schleuse dar. Er ist über den Schliff 8 mit B verbunden und mit den Ventilen 3 gegen den Teil B und mit dem Ventil 4 gegen den Teil D abschließbar.

Teil D schließlich ist ein etwa 50 ml fassendes Gefäß zur Aufnahme der Meßlösung. Es enthält eine angeschmolzene Quarzküvette, Schichtdicke 0,5 cm. Außerdem enthält Teil D einen Schliffstopfen, über den ein Pt-Widerstandsthermometer zur Temperaturmessung eingeführt werden kann.

8.2.2 Herstellen der Meßlösungen

Mit Hilfe der beschriebenen Apparatur wurden die Meßlösungen wie folgt hergestellt:

- a) Durch Öffnen des Hahnes 1 und der Ventile 2, 3 und 4 wird die gereinigte Apparatur auf 10^{-4} Torr evakuiert und sorgfältig von Feuchtigkeit, die an der Glasoberfläche haftet, befreit.
- b) Sodann wird durch Kühlen der Vorlage D mit flüssiger Luft etwa 20 ml Acetonitril in dieses Gefäß aus einem über den Schliff 7 mit der Apparatur verbundenen Vorratsgefäß kondensiert. Wenn eine genügende Menge Lösungsmittel in der Vorlage vorhanden ist, werden die Ventile 3 und 4 geschlossen und die Bauteile C und D von der übrigen Apparatur getrennt, nachdem über den Hahn 6 durch Zuführen von Stickstoff Normaldruck in der Apparatur hergestellt worden ist.
- c) Die Menge des überkondensierten Acetonitrils wird durch Auswiegen bestimmt und das Volumen über die Dichte ($\rho = 0,7857^{20}_{4} \text{ }^{109}$) berechnet.
- d) Nun wird so viel Benzoesäure eingewogen, daß die Konzentration etwa $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l beträgt. Außerdem wird am Hochvakuum getrocknetes Inertsalz bis zu einer Konzentration von 0,1 mol/l hinzugefügt.
- e) Nach erneutem Verbinden der Teile C und D mit B über 8 wird bei geschlossenem Ventil 4 und geöffnetem Ventil 3 erneut evakuiert. Vorher war an 7 das Vorratsgefäß, das Acetonitril enthält, durch ein Gefäß ersetzt worden, in dem sich Morphin befindet. Nun

wird durch Kühlen der Kapillare Morpholin in die Kapillare kondensiert. Nach erfolgter Füllung wird Ventil 2 geschlossen, erneut bis auf 10^{-4} Torr evakuiert und Hahn 1 geschlossen.

- f) Nach Öffnen von 2 wird wenig Morpholin aus der Kapillare in C kondensiert. Die Änderung der Höhe der Flüssigkeitssäule in der Kapillare wird mit einer Schieblehre gemessen. Bei den Messungen betrug die Änderung der Flüssigkeitssäule zwischen 0,5 und 3 cm. Das Volumen wird mit Hilfe der Gleichung (8,1) ermittelt und die Masse unter Verwendung der Dichte des Morpholins ($\rho = 1,0005^{20}_{4} \text{ }^{109}$) berechnet.
- g) Das Ventil 3 wird geschlossen und nach Begasen mit Stickstoff über 6 die Bauteile C und D über 8 getrennt. Dann wird das in C kondensierte Morpholin nach Öffnen des Hahns 4 in das Gefäß D mit der Meßlösung überspült.
- h) Die so hergestellte Meßlösung wird in einer dafür vorgesehenen Halterung des UV-Spektrometers DMR 21 der Firma Zeiss thermostatisiert. Nach Temperatureinstellung erfolgt die Messung der Extinktion bei 35800 cm^{-1} und zur Kontrolle bei 35000, 36000 und 39000 cm^{-1} .

8.2.3 Bestimmung der Konzentration des Morpholins

In einem Vorversuch wurde die berechnete Konzentration der nach dem in Abschnitt 8.2.2 beschriebenen Verfahren hergestellten Morpholinlösung überprüft.

Zu diesem Zweck wurde diese Lösung mit frisch hergestellter 0,005 normaler Perchlorsäurelösung in Dioxan, die vor der Verwendung gegen Diphenylguanidin (1 ml 0,005 normaler HClO_4 entspricht, 1,05 mg Diphenylguanidin)¹¹⁰⁾ eingestellt wurde, titriert. Bei allen Titrationen diente Methylrot als Indikator. Dabei mußte darauf geachtet werden, daß zu den zu bestimmenden Lösungen stets die gleiche Menge Indikator hinzugefügt wurde. Dieser Blindwert war bei der Berechnung der Morpholinkonzentration zu berücksichtigen.

Die berechneten Morpholinkonzentrationen aus fünf Versuchen stimmen innerhalb von 4% mit den durch Titration ermittelten Werten überein.

8.2.4 Meßergebnisse

Bei den zur Bestimmung der Konstanten K_f verwendeten Meßlösungen wurden die Morpholinkonzentrationen durch aufeinanderfolgendes Überkondensieren von Morpholin aus der Kapillare der beschriebenen Apparatur kontinuierlich von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l auf etwa 10^{-2} mol/l erhöht.

Die Extinktionen, die nach jedem Kondensationsvorgang gemessen wurden, sind für zwei Meßreihen in Tabelle 15 wiedergegeben. Über die Auswertung der Daten informieren die Abschnitte (5.2.2) und (5.2.3).

Tabelle 15: Meßwerte zur Bestimmung der Konstanten der Bildung des Ionenpaares aus Morpholin und Benzoesäure und Morpholin und p-Cyanphenol

c_{SH}^0	c_B^0	E	E_o a)
$[10^{-3} \text{ mol/l}]$	$[10^{-3} \text{ mol/l}]$		
Benzoesäure / Morpholin		(Extinktion für $\tilde{\nu} = 35800 \text{ cm}^{-1}$)	
2,34	0,64	0,775	0,840
	1,29	0,743	
	2,74	0,660	
	3,91	0,629	
	6,07	0,566	
	7,23	0,549	
	8,76	0,535	
2,06	1,95	0,631	0,736
	2,96	0,598	
	3,84	0,553	
	5,28	0,513	
p-Cyanphenol / Morpholin		(Extinktion bei $\tilde{\nu} = 33000 \text{ cm}^{-1}$ (1) und 34000 cm^{-1} (2))	
2,53	0,55	(1)0,041(2)0,087	(1) 0,016 (2) 0,022
	1,32	0,066 0,119	
	2,05	0,061 0,140	
	2,88	0,071 0,168	
	4,64	0,092 0,222	
	6,01	0,104 0,252	
	7,60	0,114 0,278	
	10,57	0,136 0,330	

Die Extinktionen (E) wurden mit Spektralphotometer Zeiss DMR 21 gemessen. Schichtdicke 0,5 cm.

Temperatur: 20,0 ± 0,1°C (gemessen mit Hilfe einer geeichten Si-Diode in der Meßlösung). Ionenstärke 0,1 mol/l.

a) E_o bezogen auf c_{SH}^0 und $c_B^0 = 0 \text{ mol/l}$.

8.3 Bestimmung der Konzentration des Salicylatanions in Gemischen von Salicylsäure und Morpholin

An 10^{-3} molaren Lösungen von K-Salicylat wurde der Extinktionskoeffizient des Salicylatanions bei 27000 cm^{-1} zu $\epsilon = 11,4\text{ l/mol cm}$ bestimmt. Zur Messung waren Quarzküvetten mit 5 cm Schichtdicke am besten geeignet.

Da, wie in 5.2.4 dargelegt, an dieser Stelle keine Absorption der Säure und des Homokonjugaten beobachtet wird, ist mit diesem Zahlenwert die Konzentration des Anions im Gemisch von Salicylsäure und Morpholin in Acetonitril bestimmbar.

Durch Kombination der dem Säure-Base-Schema zugrunde liegenden Gleichungen (5,12), (5,16), (5,17), (5,23), (5,25) und (5,26) wurde K_f berechnet. K_s wurde mit $K_s = 0,81$ und K_{SHS} mit $K_{SHS} = 1500\text{ l/mol}$ als Mittelwert der stark voneinander abweichenden Literaturangaben gesetzt (vgl. Tabelle 6):

Die Ergebnisse der Einzelbestimmungen sind in Tabelle 16 zusammengefaßt.

Tabelle 16: Meßwerte der UV-Spektroskopischen ^{a)} Bestimmung der Konzentration der Salicylatanions (c_s) in Lösungen von Morpholin und Salicalsäure in Acetonitril

c_B^0 [mol/l]	c_{SH}^0 [10^{-2} mol/l]	$E^b)$	c_s [10^{-3} mol/l]	K_f [l/mol] ^{c)}
0,115	5,4	0,275	4,7	260
0,143	4,3	0,296	5,0	260
0,192	5,6	0,295	5,0	640
0,289	5,2	0,430	7,3	200
0,289	5,5	0,438	7,3	890
0,385	6,8	0,462	7,8	330
0,444	7,5	0,485	8,2	360
0,462	4,7	0,438	7,4	320
0,577	4,6	0,370	6,3	620
0,577	3,9	0,332	5,6	700

Bedingungen: Temperatur 20°C; keine Inertsalzzugabe

a) durchgeführt mit Spektralphotometer Zeiss PMQ II

b) Extinktion gemessen bei $27\,000\text{ cm}^{-1}$, Schichtdicke 5 cm,

$$\epsilon_{27\,000} = 11,4\text{ l/mol cm}$$

c) berechnet aus c_s unter Verwendung von $K_s = 0,81$ und

$$K_{SHS} = 1500\text{ l/mol.}$$

Der Mittelwert aus allen Messungen ist 460 l/mol. Es ist mit einer Standardabweichung von $\pm 240\text{ l/mol}$ behaftet.

8.4 Bestimmung der Löslichkeit von Morpholinium-3,5-Dinitrobenzoesäure und Morpholinium-p-Nitrobenzoesäure

Ein zylindrisches, etwa 40 ml fassendes Gefäß, das nach unten durch eine Fritte (D2) abgeschlossen ist, enthält 1 g Salz. Ein Kühlmantel umgibt den Glaszylinder und erlaubt so die Konstanthaltung der Temperatur. Für die Versuche werden zu dem Salz 25 ml Morpholinlösung oder reines Lösungsmittel hinzugefügt und das Gefäß nach oben durch eine Normschliffkappe abgeschlossen.

Nach mehrstündigem Thermostatieren bei 20°C und Umschütteln wird die flüssige Phase in ein Gefäß mit angeschmolzener 0,5 cm Küvette abgesaugt.

Nun gibt man 0,3 ml Perchlorsäure (70%) hinzu und nimmt das UV-Spektrum zwischen 20000 und 31000 cm^{-1} auf.

Die Bestimmung der Gesamtsäurekonzentration c_0 wird durch Messung der Extinktion bei den in Tabelle 17 angegebenen Wellenzahlen vorgenommen.

Tabelle 17: Spektroskopische Daten für die Messung der Löslichkeit von Morpholinium-p-Nitrobenzoat und Morpholinium-3,5-Dinitrobenzoat

p-Nitrobenzoat		3,5-Dinitrobenzoat	
Wellenzahl [cm^{-1}]	ϵ [l/mol cm]	Wellenzahl [cm^{-1}]	ϵ [l/mol cm]
28000	160	27000	88
29000	223	28000	150
29500	255	29000	207
30000	287	30000	250
30500	345	31000	270

Die Löslichkeiten der Salze (c_0) sind:

Morpholinium-p-Nitrobenzoat : $c_0 = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Morpholinium-3,5-Dinitrobenzoat: $c_0 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

Die Versuche und die daraus nach Gleichung (5,48) berechneten Zahlenwerte von K_f sind in Tabelle 18 zusammengefaßt. Für die weitere Diskussion der Ergebnisse wird auf Abschnitt (5.2.7) verwiesen.

Tabelle 18: Meßwerte der Löslichkeitsmessung von Morpholinium-p-Nitrobenzoat und Morpholinium-3,5-Dinitrobenzoat in Acetonitril bei 20°C

p-Nitrobenzoat					3,5-Dinitrobenzoat				
$(c_{SH}^0)_{c_B}^0$ [10 ⁻³ mol/l]	c_B^0 [10 ⁻² mol/l]	ΔSH [10 ⁻³ mol/l]	c_{SH} [10 ⁻³ mol/l]	K_f [1/mol]	$(c_{SH}^0)_{c_B}^0$ [10 ⁻³ mol/l]	c_B^0 [10 ⁻² mol/l]	ΔSH [10 ⁻⁴ mol/l]	c_{SH} [10 ⁻⁴ mol/l]	K_f [1/mol]
5,90	5,30	1,99	1,95	1490	3,05	5,30	2,2	2,2	59230
6,07	5,30	1,71	1,77	1870	3,02	2,77	2,5	2,5	45500
6,20	2,82	1,58	1,66	2120	2,96	2,76	3,1	3,1	24630
6,35	2,89	1,43	1,51	2700	2,93	2,76	2,9	2,9	28930
6,62	2,75	1,72	1,95	1675	3,03	2,31	2,4	2,4	49600
6,15	2,76	1,65	1,74	1940	3,02	2,21	2,5	2,4	45500
6,34	1,73	1,44	1,58	2410	3,06	3,23	2,1	2,1	66000
6,20	1,05	1,38	1,53	2270	2,98	4,08	2,9	2,9	32450
6,02	1,00	1,52	2,12	1210	2,94	1,39	3,4	3,4	23200
6,60	0,55	1,18	1,62	2280	2,90	1,39	3,7	3,7	19250
					2,98	1,00	2,9	3,0	30950

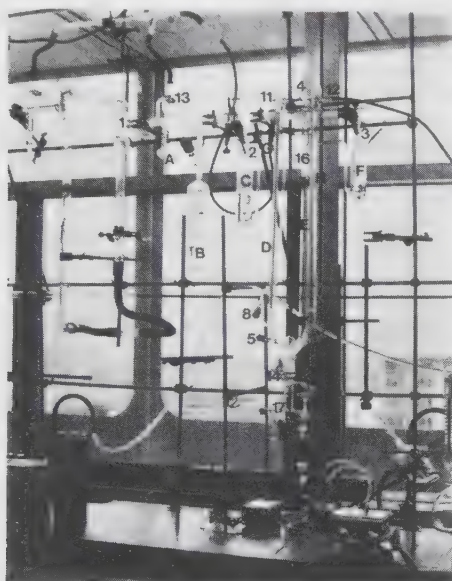
9. Kinetische Messungen

9.1 Apparatur zur Herstellung von Meßlösungen für Temperatur- sprungmessungen unter Schutzgas

Um den in Abschnitt 6.2.2 erläuterten störenden Einflüssen bei den kinetischen Messungen zu begegnen, wurden die Meßlösungen in der nachfolgend beschriebenen vakuumdichten Apparatur aus Duranglas ($\sim 10^{-4}$ Torr) hergestellt (Abbildung 31).

Über ein waagrecht angeordnetes Duranrohr (Durchmesser 25 mm), das durch den Hahn 1 (Schliffhahn 15 mm) zu einem aus einem Kühlfallenteil und einer Quecksilberpumpe bestehenden Vakuumteil abschließbar ist und über den Hahn 13 mit nachgereinigtem Stickstoff beschickt werden kann, sind die folgenden Hauptelemente teils über Schliffverbindungen, teils über Ventile (Young oder Rotaflo) miteinander verbunden. (Sowohl Acetonitril als auch Morpholin sind gute Lösungsmittel für alle Sorten von handelsüblichen Schliffetten. Um eine Verunreinigung der Lösungen mit Schliffett zu verhindern, werden Teflonventile an allen Stellen der Apparatur verwendet, die mit Flüssigkeiten in Berührung kommen).

Abbildung 31 Apparatur zur Herstellung von Meßlösungen für
Temperatursprungmessungen unter Schutzgas



- a) B und A repräsentieren Vorratsgefäße für hochgereinigtes Acetonitril und für Morpholin (vgl. Abschnitt 11).
- b) C bezeichnet ein Gefäß von 200 ml Volumen, das zur Herstellung von Lösungen der Leitsalze Tetraäthylammoniumperchlorat (vgl. Abschnitt 11) oder Tetrabutylammoniumhexafluorphosphat (vgl. Abschnitt 1) in entgastem Acetonitril, dient. Das Ventil 2 ermöglicht das Abschließen des Gefäßes gegen das Hauptrohr.

Das Kapillarrohr (Durchmesser 0,05 cm) verbindet C mit der Burette (50 ml/0,1 ml) D. Es kann durch Schließen der Ventile 5 und 8 (Young) sowie des Hahnes 11 ebenfalls von der übrigen Apparatur abgetrennt werden.

- c) Die Buchstaben F, H und E repräsentieren ein analoges Bauteil zur Aufnahme von entgastem Morpholin.

H stellt ein Kapillarrohr wie G dar, das das Gefäß F (~ 100 ml) mit der Burette E (10 ml/0,02 ml) verbindet. 3 ist ein Ventil analog zu 2, die Ventile 6 und 7 entsprechen 5 und 8, während der Hahn 12 analog zu Hahn 11 angeordnet ist.

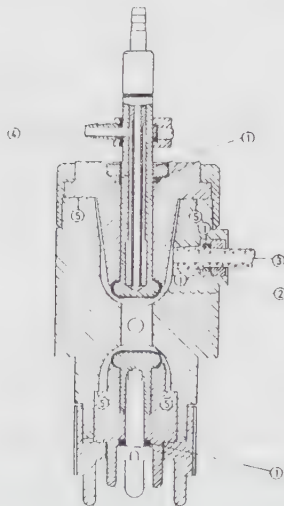
- d) In der zylindrischen Mischkammer I werden die Leitsalzlösung aus D, das Morpholin aus E und das über die Öffnung 14 hinzugefügte Aldehyd und Säure zur Meßlösung (10-12 ml) gemischt. Die Kammer ist über den Normschliff (NS 29) 15 mit der übrigen Apparatur verbunden. Diese Schliffverbindung ermöglicht das Auswechseln und Reinigen des Gefäßes nach jedem Mischvorgang. Über das Rohr 16 und den Hahn 4 (15 mm) ist eine separate Trocknung und Evakuierung möglich. Die Verbindung mit der vakuumdichten T-Sprung-Meßzelle (vgl. 9.2) wird durch eine Normschliffverbindung (NS 14) hergestellt, die mittels des Ventils 9 und des Hahnes 10 gegen die Mischkammer I abgeschlossen werden kann. Der am flachen Boden der Kammer sich befindende Magnetrührer 17 dient zum Homogenisieren der Lösung.

9.2 Vakuumdichte Meßzelle für Temperatursprungmessungen

Die käufliche Meßzelle für Temperatursprungmessungen ^{38,111)} ist, da nicht unter gasdichten Bedingungen gearbeitet werden kann, für Untersuchungen wie der vorliegenden ungeeignet. Sie mußte daher unter Einhaltung ihrer wesentlichen Bauelemente weiterentwickelt werden.

Die Zeichnung (Abb. 32) stellt eine solche vakuumdichte Zelle aus Teflon für etwa 8 ml Lösung dar.

Abbildung 32 Meßzelle für Temperatursprungmessungen unter Schutzgasatmosphäre



Die Beschreibung ihrer wesentlichen Konstruktionselemente kann aus der Literatur entnommen werden⁴⁸⁾. An dieser Stelle werden nur die notwendigen Veränderungen gegenüber den Standardmeßzellen erwähnt.

Bei Erhaltung der Geometrie des Innenraumes ist eine Abdichtung an Fugen und Einführungen der Elektroden notwendig, was durch Druck plangeschliffener Flächen (5) und durch O-Ringe (Viton A) 1 an den Zuführungen erreicht wird.

Da während des Füllvorganges die Meßzelle nicht geöffnet werden darf, erfolgt die Füllung mit Meßlösung über das seitlich angesetzte Duranrohr 3 mit N_2 -Überdruck in die evakuierte Zelle. Diese Konstruktion macht aus Gründen der Stabilität eine Verlängerung des oberen Teiles des Zellenkörpers notwendig.

Dadurch wird, da keine metallische Verbindung mit der thermostatisierbaren Aluminiumhalterung für die Meßzelle an dem T-Sprungspektrophotometer mehr besteht, die Einhaltung einer konstanten Temperatur erschwert. Durch Zurühren von Kühlwasser über die Oliven 4 im Führungszylinder für die obere Platinelektrode 2 wird dieser Nachteil ausgeglichen.

Vor der Verwendung ist eine sorgfältige Evakuierung erforderlich, da der Kunststoff erhebliche Luftmengen absorbiert. Bei der verwendeten Meßzelle wird nach 12-stündigem Evakuieren an der in 9.1 beschriebenen Apparatur 10^{-3} Torr gemessen.

9.3 Apparative Bedingungen für die Durchführung der Temperatursprungmessungen

Für die Temperatursprungmessungen stand ein Temperatursprungspektralphotometer der Firma Meßanlagen Studiengesellschaft, Göttingen¹¹¹⁾, zur Verfügung, das ein Standardgerät für Temperatursprungmessungen darstellt.

Es ist in der Literatur ausführlich beschrieben⁴⁷⁾.

Auf einige Bedingungen, die sich auf die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen beziehen, sei hingewiesen.

Die Auslösung des Temperatursprunges geschieht wie folgt: Nachdem ein Kondensator durch eine Hochspannungsquelle mit 15 kv aufgeladen wurde, wird eine Funkenstrecke mechanisch geschlossen und der gesamte Strom fließt über die Platinelektroden der Meßzelle durch die Lösung.

Die dadurch bewirkte Temperaturerhöhung (ΔT_{∞}) ist durch die elektrische Energie ($E_e = \frac{1}{2} C U_0^2$; C Kapazität; U_0 Spannung), die geometrischen Abmessungen der Meßzelle (q_l), die Dichte (ρ) der Lösung und ihre Molwärme c_p gegeben⁴³⁾.

$$\Delta T_{\infty} = \frac{C U_0^2}{2} \cdot \frac{1}{q_l \cdot \rho \cdot c_p} \cdot \frac{R_c}{R} \quad (9,1)$$

Das aufzuheizende Volumen beträgt 1,3 ml, wenn der Elektrodendurchmesser 1 cm und der Elektrodenabstand 1,75 cm betragen. Die Molwärme von Acetonitril, die in der hier verwendeten Näherung gleich mit der Molwärme der Meßlösung gesetzt wird, beträgt bei 20°C $c_p = 21,8 \text{ cal/grad mol}$ für den flüssigen Zustand¹¹²⁾ entsprechend 2,22 J/grad gr.

Mit der Dichte des Acetonitrils von $\rho = 0,7857 \text{ g/mol}^{109)}$ und den bei den Experimenten herrschenden Bedingungen - $R_c/R \approx 1$; Kapazität des Kondensators $0,05 \text{ }\mu\text{F}$ und $U = 15 \text{ kV}$ - wird die Temperaturerhöhung mit $2,5$ Grad abgeschätzt.

Der Idealfall, daß die Temperaturerhöhung durch einen Rechteckimpuls erzeugt wird, ist beim T-Sprung-Verfahren mit Joule'scher Heizung nicht erfüllt. Vielmehr gehorcht die Temperaturerhöhung einer Exponentialfunktion, deren Zeitkonstante durch

$$\tau_T = 0,5 R_c C \quad (9,2)$$

gegeben ist. Unter den herrschenden experimentellen Bedingungen (spezifische Leitfähigkeit einer $0,1$ molaren Lösung von Tetraäthylammonioimperchlorat $\kappa = 0,04 \text{ }\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ¹¹³⁾, woraus $R_c = 55,7$ folgt und Kapazität $= 0,05 \text{ }\mu\text{F}$) beträgt $\tau_T \approx 1,4 \text{ }\mu\text{ sec}$.

Die Relaxationseffekte werden spektralphotometrisch verfolgt. Bedingt durch die geringe Temperaturänderung, womit eine geringe Änderung der Gleichgewichtskonstanten und damit der Gleichgewichtskonzentrationen verbunden ist, muß hohe Empfindlichkeit von der optischen Meß- und Registrieranordnung verlangt werden.

Die Detektionseinrichtung besteht in ihren Hauptbestandteilen aus einer hoch stabilisierten Wolfram-Bogenlampe, einem Gittermonochromator, der die Variation der Wellenlängen zwischen 350 nm und 800 nm erlaubt, zwei Photomultipliern (1 P 28) für Referenz- und Meßintensität des Lichtstrahls und der Registrieranordnung, die aus einem

Oszillographen Tektronix Typ 549 und einem Transient Recorder Biomation Modell 805 mit einer maximalen zeitlichen Auflösung von 0,2 μ sec/Stützstelle, besteht. Die Intensitätsänderung (δI) während der Annäherung an den neuen, durch die erhöhte Temperatur bestimmten Gleichgewichtszustand ist, da es sich um kleinere Änderungen handelt, proportional zur Extinktionsänderung. (δE).

$$\delta I = I_1 \delta E \quad (9,3)$$

I_1 : Intensität des Referenzstrahls

Den Wert von E kann man unmittelbar der Relaxationsemplitude entnehmen, da eine Amplitude von 10 mV einer Extinktionsänderung von 0,001 entspricht (lt. Angabe des Herstellers).

9.4 Vorbereitung der Temperatursprungexperimente

Vor den Temperatursprungmessungen sind mit der in 9.1 beschriebenen Apparatur die Lösung des Inertsalzes in Acetonitril und die Herstellung von gasfreiem Morpholin vorzunehmen.

Dann können durch Entnahme eines Teiles aus jeder Stammlösung die Meßlösungen hergestellt, die Meßzelle (vgl. 9.2) überführt und die Messungen durchgeführt werden.

Folgende Tätigkeiten sind für beide Vorgänge notwendig: Die Abfüllapparatur wird vor jeder Meßreihe gereinigt und 24 Stunden bei 10^{-4} Torr evakuiert.

Bei A (vgl. Abb. 21) befindet sich Morpholin und bei B eine genau abgewogene Menge Acetonitril.

a) Herstellen der Leitsalzlösung:

In das Gefäß C wird so viel vorgetrocknetes Leitsalz (vorzugsweise Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat) eingewogen, daß bei Auffüllen mit dem im Vorratsgefäß B enthaltenen Acetonitril eine 0,1 molare Lösung entsteht.

Nach mehrstündigem Trocknen des Salzes bei etwa 60°C und 10^{-4} Torr wird das in B befindliche Lösungsmittel durch Umkondensierung bei Kühlen der Vorlage C in diese gebracht. Nach vollständiger Kondensation wird durch Rühren bei Zimmertemperatur eine homogene Leitsalzlösung erzeugt.

Diese wird mit Stickstoffüberdruck teilweise über die Kapillare G in die Bürette D überführt.

b) Morpholin:

Entsprechend erfolgt das Füllen des Gefäßes F mit Morpholin aus dem Vorratsgefäß A. Nach Überführen des umkondensierten Morpholins über H in die Bürette E steht es zur weiteren Verwendung zur Verfügung.

c) Herstellung der Meßlösung:

Vor der Herstellung der Meßlösung wird die Apparatur samt der durch das Übergangsstück 17 mit ihr verbundenen Meßzelle evakuiert (10^{-3} Torr). Das Ventil 9 und die Hähne 4 und 10 sind geöffnet. Dann wird im Bereich der Abfüllapparatur durch Zuführen von Stickstoff über 13 Normaldruck hergestellt. Zuvor wird das Ventil 9 und der Hahn 10 geschlossen, so daß die Meßzelle unter vermindertem Druck verbleibt.

Nun werden der Aldehyd und das Benzoesäurederivat über 14 in die Mischkammer gebracht. Die Mengen sind genau abgewogen und betragen einige Milligramm.

Bei der Aldehydkomponente sind die Konzentrationen in den Meßlösungen $0,5 \cdot 10^{-4}$ bis $1,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, bei der Säure $0,8 \cdot 10^{-3}$ bis $7 \cdot 10^{-3}$ mol/l. (Da p-Nitrobenzoesäure und 3,5-Dinitrobenzoesäure verhältnismäßig schwer löslich sind, übersteigen hier die Einwaagekonzentration $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l nicht.)

Nun gibt man aus der Bürette D zwischen 10 und 12 ml Leitsalzlösung hinzu. Durch Rühren werden Aldehyd und Säure gelöst. Danach stellt man mit 0,5 bis 0,8 ml Morpholin eine berechnete Morpholinkonzentration ein und mischt bis zur Homogenität der Lösung. (Wegen der Bildung des 1,1-Diamins muß zügig gearbeitet werden.)

Jetzt wird soviel von der Lösung in die Meßzelle überspült bis sie zu etwa 90% gefüllt ist. Dann wird die Meßzelle mit einem dort angebrachten Ventil verschlossen, im Stickstoffstrom von der Apparatur getrennt und in die vorgesehene Halterung der T-Sprunganlage verbracht.

Vor einem neuen Versuch muß die Mischkammer gereinigt und durch Evakuieren ungefähr 2 Stunden lang getrocknet werden.

Abweichend von dieser Beschreibung werden die Meßlösungen, die Bromwasserstoffsäure oder Phenol (vgl. Abschnitt 11) enthalten, aus Stammlösungen hergestellt, die in dem Gefäß C der Abfüllapparatur zusammen mit der Leitsalzlösung angesetzt wurden.

Bei der Meßreihe mit unterschiedlichen Konzentrationen von Tetra-äthylammoniumbenzoat wird die Salzlösung nicht im Gefäß C, sondern in der Mischkammer I hergestellt.

Vor dem Auslösen der Temperatursprünge thermostatiert man die Meßlösung 15 Minuten lang bei $18,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Die Temperatur wird durch Messung der Thermospannung einer Si-Diode im Kühlwasserstrom unmittelbar an der Meßzelle (vgl. Abb. 31) kontrolliert.

Von jeder Lösung werden nach Möglichkeit drei bis fünf Relaxationsfunktionen registriert (die Bildung des 1,1-Diamins begrenzt die Anzahl der Experimente). Der Relaxationsvorgang wird bei den Lösungen mit 9-Anthracencarbaldehyd über die Absorptionsänderung bei 23800 cm^{-1} (bzw. 23500 cm^{-1} bei 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd, 23200 cm^{-1} bei 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd, 22700 cm^{-1} bei 10-Methoxy-9-Anthracencarbaldehyd) verfolgt.

9.5 Registrierung und Verarbeitung der Meßdaten

Die digital in "Biomation Model 805" gespeicherten Daten, die aus 2048 Worten bestehen, werden über ein Interface in 8 Spuren mit einer Geschwindigkeit von 75 Zeichen/sec auf Lochstreifen übernommen (Facit 4070 Bandlocher). Die Daten jeder Messung werden von den Daten der nächsten Messung durch eine Folge von Nullen abgetrennt.

Nach Registrierung aller Messungen einer Meßreihe überträgt man diese Daten am Rechenzentrum der Universität Freiburg auf Magnetband und wandelt mit dem Programm "BINPATAPE" die binären Zahlen in Dezimalzahlen zwischen 0 und 256 um und speichert sie für die weitere Auswertung.

Relaxationszeit und Amplitude werden nun relativ zu diesen Daten ermittelt. Durch Kenntnis der Registriergeschwindigkeit und vertikalen Speicherempfindlichkeit können die physikalisch relevanten Größen leicht daraus berechnet werden.

Für die Berechnung der relativen Relaxationszeit und der relativen Amplitude wird das Programm "TREL" verwendet, dessen mathematischer Inhalt in der Anwendung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate¹¹⁴⁾ besteht.

Das allgemein anwendbare Verfahren sei kurz beschrieben.

Eine Anzahl von n Meßwerten y_i sollen durch die Funktion $\bar{y} = \bar{y}(x)$ beschrieben werden.

$$\bar{y}(x) = \frac{y(x)}{A} = 1 - e^{-Bx} \quad (9,4)$$

Der Parameter B dieser Funktion ist so zu bestimmen, daß die Bedingung (9,5) gilt:

$$\psi = \sum_{i=1}^n (\bar{y}_i - cy_i)^2 = \text{Minimum} \quad (9,5)$$

Zu diesem Zweck entwickelt man $\bar{y}$ als Reihe um einen Näherungswert von B , B_0 . Nach Abbruch der Reihe nach dem Glied der ersten Ableitung geht (9,5) in (9,6) über.

$$\varphi = \sum_{i=1}^n [\bar{y}_i(B_0) + bx_i [1 - \bar{y}_i(B_0)] - cy_i]^2 = \text{Minimum} \quad (9,6)$$

Zur Bestimmung der Unbekannten b und c sind die Ableitungen der Funktion φ nach diesen = 0 zu setzen. Das lineare Gleichungssystem (9,7), das man so erhält, ist zu lösen ($\bar{y}_i(B_0) = \bar{y}_i$).

$$\begin{aligned} b \sum_{i=1}^n (1 - \bar{y}_i)^2 x_i^2 - c \sum_{i=1}^n x_i y_i (1 - \bar{y}_i) &= \sum_{i=1}^n x_i y_i (1 - \bar{y}_i) \\ -b \sum_{i=1}^n (1 - \bar{y}_i) x_i y_i + c \sum_{i=1}^n y_i^2 &= \sum_{i=1}^n y_i \bar{y}_i \end{aligned} \quad (9,7)$$

c ist der Kehrwert der Amplitude.

b stellt ein Korrekturglied für B_0 dar.

Der bessere Wert ist durch $B_1 = B_0 + b$ gegeben.

Mit dem jeweils verbesserten Wert von B wird die Berechnung so oft hintereinander durchgeführt, bis das vorgegebene Konvergenzkriterium (9,8) unterschritten ist.

$$\frac{b}{B_1} \leq 0,005 \quad (9,8)$$

Die Summe der Fehlerquadrate

$$\Sigma \Delta F^2 = (\bar{y}_i - y_i)^2 \quad (9,9)$$

zu berechnen ist sinnvoll, da sie im Zusammenhang mit den Standardabweichungen $\mathcal{L}_b$ und $\mathcal{L}_c$ der Bestimmungsgrößen b und c steht¹¹⁶⁾

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_b &= \left(\chi_{11}^{-1} \cdot \Sigma \Delta F^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\ \mathcal{L}_c &= \left(\chi_{22}^{-1} \Sigma \Delta F^2 \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (9,10)$$

κ_{11} und κ_{22} sind die Diagonalelemente der Produktmatrix, die durch Multiplikation der Koeffizientenmatrix des linearen Gleichungssystems (9,7) mit sich selbst entsteht.

$$\begin{aligned}\kappa_{11} &= \left[\sum (1-\bar{y}_i)^2 y_i^2 \right]^2 + \left[\sum x_i y_i (1-\bar{y}_i) \right]^2 \\ \kappa_{22} &= \left[\sum x_i y_i (1-\bar{y}_i) \right]^2 + \left[\sum y_i^2 \right]^2\end{aligned}\quad (9,11)$$

Da der funktionelle Zusammenhang die Berechnung der Relaxationszeit an jeder Stelle der Funktion (9,4) zuläßt, wird sie unter Verwendung unterschiedlicher Teile aus dem Gesamtdatensatz mehrmals durchgeführt. Als bester Zahlenwert von $1/\tau$ wird derjenige angesehen, der die geringste mittlere Abweichung der experimentellen Stützstelle von dem berechneten Funktionswert aufweist. Dieses Verfahren verhindert, daß technisch bedingte Einflüsse (elektronisches Rauschen, Schaltimpulse) zu fehlerhaften Relaxationszeiten führen können.

9.6 Meßfehler und Einflüsse anderer fehlerbehafteter Größen auf die Auswertung der Meßergebnisse

Bei einer vorgegebenen Kombination von Aldehyd-, Morpholin- und Säurekonzentration in einer Meßlösung läßt sich die reziproke Relaxationszeit nur innerhalb von ± 1 bis $\pm 4\%$ reproduzieren. Unter ungünstigen Bedingungen - geringe Amplitude, geringes Signal/Rauschverhältnis - muß sogar eine Streuung von bis zu 10% um den Mittelwert in Kauf genommen werden.

Der Einfluß dieses Fehlers auf die Berechnung der Katalytischen Konstanten wird verstärkt durch die Streuung, mit denen K_A , K_{65} und K_f behaftet sind.

Wird zum Beispiel nach Gleichung (6,17) ausgewertet, beeinflussen $1/\tau$, $1/\tau_{BSH}$ und c_{SH} die Genauigkeit des Wertes von

$$y_k = \frac{\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{BSH}}}{c_{SH} c_B}$$

dessen Fehler nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz wie folgt berechnet wird.

$$\Delta y_k = \left[\left(\frac{1}{c_{SH_k} c_{B_k}} \right)^2 \left(\Delta \frac{1}{\tau_k}^2 + \Delta \frac{1}{\tau_{BSH_k}}^2 \right) + \left(\frac{\frac{1}{\tau_k} - \frac{1}{\tau_{BSH_k}}}{c_{SH_k}^2 c_{B_k}} \Delta c_{SH_k} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$\Delta \frac{1}{\tau}$ ist der experimentell ermittelte Streuung von $1/\tau_k$. (9,12)

Δc_{SH} berechnet sich aus der Unsicherheit ΔK_f , mit der K_f behaftet ist nach Gleichung (9,13).

$$\Delta c_{SH_k} = \left| c_{SH_k}(K_f) - c_{SH_k}(K_f + \Delta K_f) \right| \quad (9,13)$$

Für $\Delta \frac{1}{\tau_{BSHk}}$ gilt:

$$\Delta \frac{1}{\tau_{BSH_k}} = \frac{\delta \left(\frac{1}{\tau_{BSH_k}} \right)}{\delta k_{-1}^{BSH}} \Delta k_{-1}^{BSH} = \frac{c_{BSH_k} \Delta k_{-1}^{BSH}}{1 + K_{65} c_{B_k}} \quad (9,14)$$

Trotz des erheblichen Fehlers, mit dem k_1^{BSH} belastet ist, ist sein Einfluß wegen der untergeordneten Bedeutung der Hinreaktion an der reziproken Relaxationszeit zu vernachlässigen.

Ebenfalls keinen wesentlichen Einfluß hat der experimentelle Fehler von K_{65} bei Messungen, die mit 9-Anthracencarbaldehyd oder 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd durchgeführt wurden.

Schließlich bringen es die Meßbedingungen ($c_B^0 \gg c_{SH}^0$) mit sich, daß c_{BSH} unempfindlich gegenüber dem Fehler der Konstanten K_f ist. Dagegen hängt c_{SH} sehr stark von ΔK_f ab. Soweit möglich, bei Benzoessäure und Salicylsäure, wurde dies in Tabelle 19 berücksichtigt. Da bei p-Nitrobenzoessäure und 3,5-Dinitrobenzoessäure ein Wert für ΔK_f nicht angegeben werden kann, enthalten die hierfür gültigen y_k nur den Fehler in $1/\tau_k$ und $1/\tau_{BSHk}$.

Bei Auswertung nach Gleichung (6,36) gilt ein zu (9,12) analoges Fehlerfortpflanzungsgesetz.

$$\Delta y_k = \left[\left(\frac{1}{c_{SHk} F(c_{Bk})} \Delta \frac{1}{\tau_k} \right)^2 + \left(\frac{\frac{1}{\tau_k}}{c_{SHk}^2 F(c_{Bk})} \Delta c_{SHk} \right)^2 + \left(\frac{\frac{1}{\tau_k}}{c_{SHk} F(c_{Bk})^2} \Delta F(c_{Bk}) \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta F(c_{Bk}) = c_{Bk} \Delta K_A + \frac{c_{Bk}}{(1 + K_{65} c_{Bk})^2} \Delta K_{65} \quad (9,15)$$

Neben den bereits genannten Größen besitzen namentlich bei 10-Methoxy-9-Anthracencarbaldehyd und 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd die Fehler in K_A und K_{65} erhebliches Gewicht.

9.7. Meßergebnisse

Die Tabellen 19, 20 und 21 fassen alle Ergebnisse der kinetischen Messungen, soweit sie zu quantitativen Aussagen herangezogen wurden, zusammen.

Tabelle 19: Meßwerte der Temperaturungsmessungen a)

A) 9-Anthracencarbaldehyd/Morpholin/Benzoesäure

$c_B^0 [\text{mol/l}]$	$c_{SH}^0 [10^{-3} \text{ mol/l}]$	$c_B [\text{mol/l}]$	$c_{SH} [10^{-6} \text{ mol/l}]$	$\frac{1}{t} [\text{sec}^{-1}]$	$\frac{1}{t_{8SH}} [\text{sec}^{-1}]$	$\frac{1}{t} \left\{ (1 + K_{85} c_B) c_B \right\}^{-1} [\text{mol}]$	$y^e) [10^5 \text{ l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec}]$
0,434	5,02	0,429	$45,0 \pm 5,0$	$150,0 \pm 20,0$	70,0	1,040	$4,1 \pm 1,2$
0,505	1,81	0,503	$13,0 \pm 2,0$	$32,3 \pm 0,2$	23,1	0,808	$1,3 \pm 0,6$
0,614	1,29	0,613	$8,2 \pm 0,9$	$16,6 \pm 0,7$	14,7	0,583	0,4
0,715	5,03	0,710	$28,0 \pm 3,0$	$75,8 \pm 12,0$	53,0	0,460	$1,1 \pm 0,8$
0,865	5,05	0,860	$23,0 \pm 3,0$	$75,2 \pm 0,6$	47,5	0,333	$1,4 \pm 0,5$
1,280	4,97	1,280	$15,0 \pm 8,0$	$54,0 \pm 0,2$	37,0	0,166	$0,86 \pm 0,48$
1,280	2,27	1,270	$7,0 \pm 8,0$	$21,3 \pm 0,3$	16,9	0,167	$0,5 \pm 0,4$
1,950	4,99	1,940	$10,0 \pm 1,0$	$37,6 \pm 0,9$	30,1	0,078	$0,4 \pm 0,3$
0,962		0,962				0,277	$1,0 \pm 0,6$
	0,51		2,1	$6,8 \pm 1,0$			
	1,38		5,7	$19,6 \pm 2,0$			
	2,53		9,6	$25,1 \pm 0,4$			
	4,31		17,8	$47,2 \pm 1,1$			
	4,91		10,2	$61,6 \pm 6,0$			
	6,09		25,2	$81,8 \pm 8,2$			
	7,27		34,2	$111,0 \pm 10,0$			

8) 9-Anthracencarbaldehyd/Morpholin/p-Nitrobenzoesäure ($k_{-1}^{BSH} = 30\ 500\ \text{l/mol sec}$)

$c_B^0 [\text{mol/l}]$	$c_{SH}^0 [10^{-3} \text{mol/l}]$	$c_B [\text{mol/l}]$	$c_{SH} [10^{-6} \text{mol/l}]$	$\frac{1}{\tau} [\text{sec}^{-1}]$	$\frac{1}{\tau_{BSH}} [\text{sec}^{-1}]$	$\{(1+K_{GS}c_B)/c_B\}^{-1} [1/\text{mol}]$	$\nu [10^6\ \text{l}^2/\text{mol}^2\ \text{sec}]$
0,436	2,48	0,434	1,78	$59,0 \pm 3,8$	31,95	1,02	$35,0 \pm 8,0$
0,5479)	1,25	0,546	0,70	$19,6 \pm 0,8$	13,9	0,71	$15,0 \pm 6,0$
0,582	2,18	0,580	1,16	$38,7 \pm 0,3$	23,9	0,64	$22,0 \pm 6,0$
0,664	0,96	0,663	0,43	$15,7 \pm 0,15$	9,4	0,52	$22,0 \pm 5,0$
0,688	0,65	0,687	0,28	$9,8 \pm 0,05$	6,1	0,49	$19,0 \pm 7,0$
0,953	1,03	0,952	0,33	$14,2 \pm 1,1$	8,2	0,28	$19,0 \pm 5,0$
0,979	1,46	0,978	0,47	$19,2 \pm 0,4$	11,6	0,27	$17,0 \pm 4,0$
0,979	1,49	0,978	0,47	$18,5 \pm 2,0$	11,8	0,27	$15,0 \pm 6,0$
1,260	1,52	1,260	0,37	$14,4 \pm 0,4$	10,4	0,17	$8,5 \pm 3,0$

9-Anthracencarbaldehyd/Morpholin-p-Nitrobenzoesäure $k_{-1}^{BSH} = 40000\ \text{l/mol sec}$

$c_B^0 [\text{mol/l}]$	$c_{SH}^0 [10^{-3} \text{mol/l}]$	$c_B [\text{mol/l}]$	$c_{SH} [10^{-6} \text{mol/l}]$	$\frac{1}{\tau} [\text{sec}^{-1}]$	$\frac{1}{\tau_{BSH}} [\text{sec}^{-1}]$	$\{(1+K_{GS}c_B)/c_B\}^{-1} [1/\text{mol}]$	$\nu [10^6\ \text{l}^2/\text{mol}^2\ \text{sec}]$
0,436		0,434			41,2	1,02	$22,0 \pm 8,0$
0,5479)		0,546			18,2	0,71	- 4
0,582		0,580			31,3	0,64	$11,0 \pm 6,0$
0,664		0,663			12,3	0,52	$11,0 \pm 5,0$
0,688		0,687			9,0	0,49	$9,5 \pm 7,0$
0,953		0,952			10,7	0,28	$10,0 \pm 5,0$
0,979		0,978			15,1	0,27	$9,0 \pm 4,0$
0,979		0,978			15,5	0,27	$6,5 \pm 6,0$
1,260		1,260			13,65	0,17	- 0,15

c) 9-Anthracencarbaldehyd/Morpholin/3,5-Dinitrobenzoesäure

c_B^0 [mol/l]	c_{SH}^0 [10^{-3} mol/l]	c_B [mol/l] a) c_{BSH} [10^{-3} mol/l] a)	$\frac{1}{\tau}$ [sec $^{-1}$] b)	$\{(1+K_{65}c_B/c_B^0)^{-1} [l/mol]\}$	$\frac{1}{\tau} \cdot c_{BSH}^0$ [$10^4 l^2/mol^2 sec$] e)
0,497	1,64	0,495	$22,1 \pm 1,2$	0,829	$2,88 \pm 0,16$
0,504	1,63	0,502	$18,7 \pm 2,6$	0,810	$2,41 \pm 0,34$
0,646	1,74	0,640	$17,4 \pm 3,2$	0,541	$1,64 \pm 0,30$
0,658	0,68	0,657	$10,3 \pm 0,1$	0,523	$2,52 \pm 0,24$
0,724	0,725	0,723	$9,72 \pm 0,07$	0,446	$2,39 \pm 0,02$
0,739	1,070	0,738	$8,4 \pm 0,8$	0,432	$1,05 \pm 0,11$
0,800	2,19	0,798	$17,6 \pm 1,0$	0,378	$1,05 \pm 0,06$
1,05	1,14	1,05	$10,8 \pm 0,6$	0,235	$0,962 \pm 0,05$
1,08	1,13	1,08	$13,1 \pm 1,3$	0,223	$1,144 \pm 0,11$
1,30	0,91	1,30	$6,2 \pm 0,8$	0,162	$0,56 \pm 0,07$
1,38	1,35	1,38	$8,4 \pm 0,7$	0,145	$0,479 \pm 0,04$
1,44	1,08	1,44	$11,5 \pm 0,3$	0,134	$0,789 \pm 0,02$
1,76	1,04	1,75	$9,9 \pm 0,1$	0,094	$0,578 \pm 0,02$

D) 9-Anthracencarbaldehyd/Morpholin/Salicylsäure

c_g^0 [mol/l]	s_{SH}^0 [10^{-3} mol/l]	c_g^0 [mol/l]	c_{SH}^0 [10^{-6} mol/l]	$\frac{1}{\tau}$ [sec $^{-1}$]	$\frac{1}{\tau_{BSH}}$ [sec $^{-1}$]	$\{(1+K_6 c_{SH})^{-1}\}$ [mol]	y [10^6 l 2 /mol 2 sec]
0,533	1,42	0,532	0,76 $\pm$ 0,25	13,9 $\pm$ 0,1	2,9	0,740	27,2 $\pm$ 16,8
0,582	4,37	0,578	5,5 $\pm$ 1,4	37,85 $\pm$ 2,3	18,3	0,647	6,2 $\pm$ 1,9
0,611	4,80	0,606	5,9 $\pm$ 1,6	49,8 $\pm$ 0,8	20,5	0,598	8,2 $\pm$ 2,4
0,733	4,98	0,728	5,35 $\pm$ 1,5	38,5 $\pm$ 0,2	19,5	0,441	4,9 $\pm$ 1,9
0,932	1,74	0,930	1,0 $\pm$ 0,3	13,5 $\pm$ 0,5	4,1	0,291	10,1 $\pm$ 3,1
0,951	4,64	0,946	3,7 $\pm$ 1,0	33,7 $\pm$ 0,4	15,1	0,218	5,3 $\pm$ 1,6
1,250	4,69	1,25	2,9 $\pm$ 0,8	27,0 $\pm$ 1,6	13,0	0,174	3,9 $\pm$ 1,2
1,56	8,09	1,55	5,9 $\pm$ 1,5	50,5 $\pm$ 0,5	25,3	0,117	3,2 $\pm$ 1,1
1,91	5,05	1,90	2,1 $\pm$ 0,6	18,9 $\pm$ 0,3	11,8	0,081	1,8 $\pm$ 0,7
1,97	5,84	1,97	2,5 $\pm$ 0,7	31,2 $\pm$ 3,0	14,3	0,076	3,4 $\pm$ 1,1

E) 9-Anthracencarbaldehyd/Morpholin-p-Cyanpheno]h)

c_B^0 [mol/l]	c_{SH}^0 [10^{-3} mol/l]	c_B [mol/l] a)	c_{SH} [10^{-6} mol/l] a)	$\frac{1}{t}$ [sec $^{-1}$] a)	$\frac{1}{c_{SH} \cdot F(c_B)} \cdot 10^6$ l/mol sec
0,643	5,87	0,637	41,6	12,0	0,79
0,708	4,97	0,703	31,9	7,8	0,71
0,857	5,71	0,852	30,3	6,1	0,66
	6,64	1,115	14,8	5,4	1,4

F) 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd, Morpholin, Benzoesäure

c_B^0 [mol/l]	c_{SH}^0 [10^{-3} mol/l]	c_B [mol/l]	c_{SH} [10^{-6} mol/l]	$\frac{1}{t}$ [sec $^{-1}$] a)	$\frac{1}{c_{SH} \cdot F(c_B)} \cdot 10^6$ l/mol sec
0,430	3,595	0,426	33,0 $\pm$ 3,5	62,8 $\pm$ 4,2 c)	3,1 $\pm$ 0,1
0,474	2,85	0,471	24,0 $\pm$ 2,5	32,3 $\pm$ 3,0	2,3 $\pm$ 0,3
0,514	2,52	0,512	19,3 $\pm$ 1,1	29,5 $\pm$ 0,2	2,6 $\pm$ 0,2
0,646	3,30	0,643	20,2 $\pm$ 2,1	40,0 $\pm$ 1,2	3,7 $\pm$ 0,5
0,762	2,14	0,760	11,1 $\pm$ 1,2	30,2 $\pm$ 0,3	5,45 $\pm$ 0,9
0,790	4,28	0,786	21,5 $\pm$ 2,3	31,6 $\pm$ 0,3	3,0 $\pm$ 0,5
0,972	4,78	0,976	19,5 $\pm$ 0,21	51,8 $\pm$ 5,0	5,7 $\pm$ 0,9
1,47	2,84	1,46	7,6 $\pm$ 0,8	19,2 $\pm$ 0,2	6,0 $\pm$ 0,9

G.) 10-Methoxy-9-Anthracencarbaldehyd/Morpholin/Benzoesäure

c_B^0 [mol/l]	c_{SH}^0 [10^{-3} mol/l]	c_B [mol/l]	c_{SH}^a [10^{-5} mol/l]	$\frac{1}{\tau}$ [sec $^{-1}$]	$\frac{1}{c_{SH} \tau (c_B)}$ [10^6 l/mol sec]
0,498	1,42	0,497	11,2 $\pm$ 1,2	44,2 $\pm$ 3,0	9,7 $\pm$ 2,6
0,618	2,41	0,616	15,4 $\pm$ 1,7	54,1 $\pm$ 5,0	9,9 $\pm$ 2,6
0,742	3,13	0,739	17,0 $\pm$ 1,9	65,1 $\pm$ 0,5	12,1 $\pm$ 3,6
0,984	2,38	0,982	9,6 $\pm$ 1,0	39,0 $\pm$ 5,0	15,5 $\pm$ 4,9
1,19	1,06	1,19	3,5 $\pm$ 0,4	18,0 $\pm$ 0,6	22,3 $\pm$ 7,5
1,42	2,62	1,42	7,3 $\pm$ 0,8	26,5 $\pm$ 3,0	17,9 $\pm$ 7,0
1,56	3,70	1,56	9,4 $\pm$ 1,0	40,4 $\pm$ 2,0	22,6 $\pm$ 7,6
1,92	1,74	1,92	3,6 $\pm$ 0,4	15,2 $\pm$ 0,5	25,5 $\pm$ 8,0

H.) 10-Metnyl-9-Anthracencarbaldehyd/Morpholin/Benzoesäure

c_B^0 [mol/l]	c_{SH}^0 [10^{-3} mol/l]	c_B [mol/l]	c_{SH}^a [10^{-5} mol/l]	$\frac{1}{\tau}$ [sec $^{-1}$]	$\frac{1}{c_{SH} \tau (c_B)}$ [10^6 l/mol sec]
0,599	7,43	0,592	49,6 $\pm$ 5,3	182,0 $\pm$ 18,0	11,0 $\pm$ 4,0
0,820	1,51	0,819	7,2 $\pm$ 0,8	32,8 $\pm$ 0,3	17,2 $\pm$ 7,0
1,080	3,01	1,08	11,0 $\pm$ 0,1	44,2 $\pm$ 3,0	18,4 $\pm$ 7,0
1,150	5,78	1,14	20,0 $\pm$ 2,2	81,4 $\pm$ 4,2	19,4 $\pm$ 7,1
1,496	2,34	1,494	6,2 $\pm$ 0,6	30,3 $\pm$ 1,7	28,0 $\pm$ 11,0
1,880	2,07	1,86	4,3 $\pm$ 0,5	18,6 $\pm$ 0,3	29,2 $\pm$ 11,6
1,930	1,77	1,93	3,6 $\pm$ 0,4	15,0 $\pm$ 0,6	28,4 $\pm$ 13,0

- a) Die Meßzelle wurde bei $18,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ thermostatiert. Die Meß-
ergebnisse gelten daher für $20,5^\circ\text{C}$.
(vgl. Abschnitt 9.3) und für die Ionenstärke $0,1 \text{ mol/l}$.
- b) Die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen erfolgt nach
dem in Abschnitt 5.2.6 beschriebenen Verfahren.

Die Gleichgewichtskonstanten K_S und K_{SHS} wurden der Literatur
entnommen (vgl. Tabelle 6). Sie gelten für 25°C und $I = 0 \text{ mol/l}$.
Ihre Korrektur auf die Meßbedingungen ($T = 20,5^\circ\text{C}$, $I = 0 \text{ mol/l}$)
erfolgte in der nachstehend beschriebenen Weise:

Bei 25°C wurde unter Verwendung der erweiterten Debye-Hückel-
Gleichung (a) über die Aktivitätskoeffizienten der Ionen BH^+
und S^- die Konstante K_S von $I = 0 \text{ mol/l}$ auf $I = 0,1 \text{ mol/l}$
umgerechnet. Für die Parameter der Debye-Hückel-Gleichung werden
entsprechend die Zahlenwerte von Kolthoff und Chantooni ¹³²⁾
eingesetzt.

$$-\log f_{BH^+} = -\log f_{S^-} = \frac{1,51 \sqrt{I}}{1 + 4,8 \cdot 10^7 a_0 \sqrt{I}}$$

Danach erfolgte die Umrechnung der beiden Konstanten K_S ($I = 0,1 \text{ mol/l}$)
und K_{SHS} von 25°C auf die Meßtemperatur $20,5^\circ\text{C}$ unter Anwendung der
van t'Hoff'schen Gleichung. Als Zahlenwerte für die Reaktionsenthalpie
von Säure-Base-Reaktionen in Acetonitril stehen bei den Benzoe-
säuren lediglich die Werte von $\Delta H = -8300 \text{ cal/mol}$ für die Reaktion
von p-Brombenzoesäure mit Acridinorange ¹³⁴⁾ und bei den Phenolen
 $\Delta H = -4130 \text{ cal/mol}$ ¹³⁴⁾ zur Verfügung. Für die Berechnung der
Konstanten K_S bei $20,5^\circ\text{C}$ werden daher $\Delta H = -8000 \text{ cal/mol}$ beziehungs-
weise $\Delta H = -4000 \text{ cal/mol}$ verwendet. Die Enthalpie der Homokonjugation
wird zu $\Delta H = -6600 \text{ cal/mol}$ bei p-Brombenzoesäure und zu

$\Delta H = - 7000 \text{ cal/mol}$ bei p-Nitrophenol ¹³⁴⁾ ermittelt.

Die Berechnung führt zu folgendem Ergebnis:

	$K_S (25^0\text{C}, I=0)$	$K_S (20,5^0\text{C}, I=0,1)$	$K_{SHS} (1/\text{mol})$
Benzoessäure	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	4600
p-Nitrobenzoesäure	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	7300
3,5-Dinitrobenzoessäure	0,53	2,00	
Salicylsäure	0,81	3,14	
p-Cyanphenol	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	7200

Bei 3,5-Dinitrobenzoessäure und Salicylsäure wurde bei K_{SHS} auf eine Temperaturkorrektur verzichtet, da die Abweichung in den Literaturangaben ein Mehrfaches der Temperaturkorrektur ausmacht.

Die angegebenen Fehlerbereiche entsprechen Gleichung (9,13) (Abschnitt 9.6).

c) Die reziproke Relaxationszeit ist mit der beobachteten Streuung wiedergegeben.

d) Berechnete Werte aus $k_{-1}^{BSH} = 30500 \text{ l/mol sec}$ und $k_1^{BSH} = 700 \text{ l/mol}^2\text{sec}$.

$$e) y = \frac{\frac{1}{\bar{t}} - \bar{c}^{BSH}}{c_{SH}c_B}$$

f) vgl. Abschnitt 9.6

g) Wird nicht zur Auswertung herangezogen. Der Zahlenwert unterschreitet den durch die Regressionsgerade bestimmten Wert um das 2,4-fache. Er wird als eine durch die komplizierte experimentelle Technik bedingte Fehlmessung angesehen.

h) Die Messungen mit p-Cyanphenol haben orientierende Natur (vgl. Abschnitt 6.2.1).

Tabelle 20: Meßwerte der Temperaturmessungen des Systems
9-inthracenealdehyd, Morpholin, Bromwasserstoffsäure d)

$c_B^0 \text{ [mol/l]}$	$c_{BH}^0 \text{ [} \cdot 10^{-3} \text{ mol/l]}$	$c_B \text{ [mol/l]}$	$c_{BH} \text{ [} \cdot 10^{-3} \text{ mol/l]}$	$\frac{1}{t} \text{ [sec}^{-1}\text{]}$	$\frac{1}{t} (1+K_{65}^0)$ $\frac{c_{BH}^0}{[10^3 \text{ l/mol sec}]}$	$Y - k_{-1}^{BH}$ $\frac{c_B^0}{[10^3 \text{ l}^2 \text{ mol}^2 \text{ sec}]}$	$c)$ $Y' - k'$ $\frac{c_B^0}{[10^3 \text{ l}^2 \text{ mol}^2 \text{ sec}]}$
0,473	43,1	0,396	8,70	60,6	14,8	$13,4 \pm 3,7$	$16,1 \pm 7,6$
0,637	42,5	0,559	6,46	52,6	21,3	$49,5 \pm 1,7$	$41,9 \pm 3,3$
0,855	41,7	0,776	4,76	65,2	44,5	$47,7 \pm 2,0$	$46,0 \pm 3,4$
0,905	5,5	0,895	0,55	7,9	51,8	$49,5 \pm 1,7$	$41,9 \pm 3,3$
0,979	41,2	0,901	4,12	89,5	55,8	$53,6 \pm 1,7$	$46,2 \pm 3,4$
0,994	41,1	0,916	4,11	53,8	44,1	$40,0 \pm 1,7$	$30,6 \pm 3,2$
1,434	39,4	1,358	2,70	68,2	124,7	$86,3 \pm 1,1$	$54,7 \pm 2,2$

Darstellung der Daten auf der Grundlage von Gleichungen (6,19)

$$a) \frac{1}{t} \frac{(1+K_{65}^0)}{c_{BH}} = Y$$

$$b) \frac{Y - k_{-1}^{BH}}{c_B} = Y'$$

$$c) k' = k_1^{BH} + k_1^{BHE} K_{BHE}$$

d) Meßzelle bei $18,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ thermostatiert, Zahlenwerte gelten daher für $20,5^\circ\text{C}$ (vgl. Abschnitt 9.3)
Ionenstärke $0,1 \text{ mol/l}$

Tabelle 21: Meßreihe zur Bestimmung der Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeit von der Konzentration des Benzoatanions für das System 9-Anthracencarbaldehyd/Morpholin/Benzoesäure. a)

$c_S^0 [\text{mol/l}]^b)$	$1/\tau [\text{s} \cdot \text{C}^{-1}]$	$c_{\text{BSH}} [\text{mol/l}]^c)$	$c_{\text{SH}} [10^{-5} \text{mol/l}]^c)$	$c_S [\text{mol/l}]^c)$
(d)	213	0,0125	6,6	$6,4 \cdot 10^{-5}$
0,0169	80	0,0116	6,1	0,0159
0,0183	67,6	0,0113	5,9	0,0170
0,0274	46,3	0,0096	5,0	0,0244
0,0324	20,8	0,0089	4,7	0,0287
0,0346	24,9	0,0086	4,5	0,0306
0,0378	29,1	0,0082	4,3	0,0334
0,0522	19,5	0,0069	3,6	0,0465
0,0601	13,1	0,0063	3,3	0,0537
0,0792	9,2	0,0053	2,8	0,0718

a) bei konstanter Morpholineinwaagekonzentration $c_B^0 = 0,764 \text{ mol/l}$ und konstanter Einwaagekonzentration der Benzoesäure $c_{\text{SH}}^0 =$

0,0126 mol/l bei 20,5°C und Ionenstärke 0,1 mol/l.

b) Einwaagekonzentration von Tetraäthylammoniumbenzoat.

c) Berechnung der Gleichgewichtskonzentration erfolgt nach folgenden Bedingungen

1) Massenerhaltung für Benzoat:

$$c_{\text{SH}}^0 + c_S^0 = c_{\text{BSH}} + c_S + 2c_{\text{SHS}}$$

2) Massenerhaltung für das Proton $c_{\text{SH}}^0 \approx c_{\text{BSH}} + c_{\text{SHS}}$

3) Berücksichtigung der Homokonjugation und der Ionenpaarbildung

$(K_{\text{SHS}} c_{\text{BSH}} c_S = K_f c_B^0 c_{\text{SHS}}$ führt zu quadratischer Gleichung in c_{BSH} .

$$c_{\text{BSH}}^2 + c_{\text{BSH}} (K_{\text{SHS}} c_S^0 - K_{\text{SHS}} c_{\text{SH}}^0 + K_f c_B^0) - K_f c_B^0 c_{\text{SH}}^0 = 0$$

4) Berechnung von c_{SH} dann nach $c_{\text{SH}} = \frac{c_{\text{BSH}}}{K_f c_B}$

d) Berechnet nach dem in Abschnitt(5.2.6) beschriebenen Verfahren.

10. Synthese und Reinigung einiger in 10-Stellung substituierter 9-Anthracencarbaldehyde

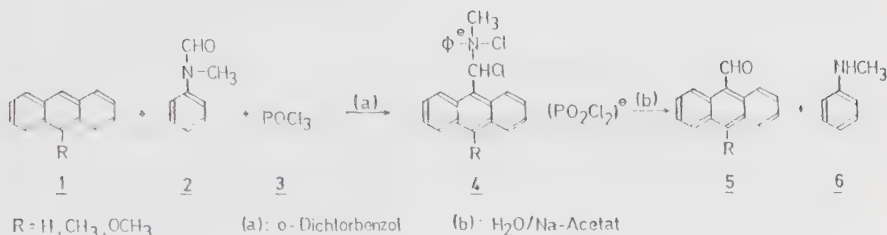
Die für die Untersuchung benötigten Aldehyde wurden entweder nach Verfahren, die in der Literatur beschrieben sind, dargestellt oder käuflich erworben und nachgereinigt.

10.1 Vilsmeier-Synthese der 9-Anthracencarbaldehyde ¹¹⁵⁾

Bei mehrkernigen Aromaten, die nicht durch entsprechende Substituenten gegenüber elektrophiler Substitution desaktiviert sind, ist die Einführung der Aldehydgruppe durch die Vilsmeier-Reaktion ein Verfahren, das zu guten Ausbeuten führt. Auf diesem Weg stellten Fieser und Hartwell ¹¹⁶⁾ 9-Anthracencarbaldehyd und Fieser und Jones ¹¹⁷⁾ einige verwandte Aldehyde mehrkerniger Aromate her.

Das Prinzip der Vilsmeier-Synthese (Schema 10,1) besteht in der Herstellung des Dichlorphosphorsäurekomplexes (4) ¹¹⁸⁾ durch Reaktion des Aromaten (1) mit N-Methylformanilid (2) oder N-Methylformamid und Phosphoroxyltrichlorid entweder in Substanz oder in einer Lösung von o-Dichlorbenzol. Dieser Komplex ist intensiv rot gefärbt. Er wird hydrolytisch gespalten, wobei der Aldehyd (5) und n-Methylanilin (6) entsteht.

(10,1)



Für die Durchführung der Synthese ist folgende allgemeine Arbeitsvorschrift geeignet:

Vilsmeier-Synthese von 9-Anthracencarbaldehyd ¹¹⁶⁾

Zu einer Mischung aus 13,5 g (0,1 mol) N-Methylformanilid und 10 ml o-Dichlorbenzol gibt man unter Kühlung 13,5 g (0,073 mol) Phosphoroxyltrichlorid. Nach einer halben Stunde wird zum Gemisch 8,9 g (0,5 mol) Anthracen gegeben. Man erwärmt vorsichtig auf etwa 30°C und rührt zwei Stunden lang, wobei sich das Reaktionsgemisch intensiv rot verfärbt. Zur Hydrolyse überführt man die dunkle viskose Masse in einen Kolben, der 100 ml Lösung von 48 g Natriumacetat in 1 l Wasser enthält.

Das o-Dichlorbenzol wird durch Wasserdampfdestillation vom Hydrolysen-gemisch abgetrennt. Der Aldehyd scheidet sich als Niederschlag ab, wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert.

10.2 Darstellung und Reinigung spezieller Aldehydverbindungen

10.2.1 9-Anthracencarbaldehyd

9-Anthracencarbaldehyd wurde entweder nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift synthetisiert oder über den Handel bezogen (Aldrich Europe, 97%).

Die Reinigung des Rohproduktes aus der Vilsmeier-Synthese und des industriell hergestellten Produktes, das schmutzig grün-gelb gefärbt ist, erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig. 9-Anthracencarbaldehyd kristallisiert in langen leuchtend gelben Nadeln, die auch nach scharfer Trocknung intensiv nach Essigsäure riechen. Daher werden die Kristalle zerkleinert, pulverisiert und nachgetrocknet.

F_p : 98°C (unkorr.) Lit. 98,4 - 99,4°C ¹¹⁶⁾

NMR: τ = -1,5 ppm Lit.-1,51 ppm ¹¹⁹⁾

10.2.2 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd

Ausgangsprodukt für die Darstellung von 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd bildet das leicht zugängliche 9-Anthracencarbaldehyd. Dieses wird nach Wolff-Kishner zu 9-Methylantracen reduziert. 9-Methylantracen läßt sich leicht nach Vilsmeier zu 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd formylieren ¹¹⁷⁾.

Wolff-Kishner Reduktion des 9-Anthracencarbaldehyds zu
9-Methylantracen ¹¹⁷⁾

Zu einer Lösung von 11 g (0,05 mol) 9-Anthracencarbaldehyd in
250 ml Äthanol bei 70°C gibt man 2,8 g Hydrazinhydrat. Danach
kocht man das Reaktionsgemisch etwa 5 min lang am Rückfluß. Nach
Abkühlen werden 10 ml Wasser hinzugefügt.

Das Hydrazon fällt als gelbe Nadeln aus, die in der Kälte abge-
saugt werden.

4,4 g Hydrazon werden in 25 ml Natriumäthylat, das frisch aus
25 ml trockenem Äthanol und 0,77 g Natrium hergestellt wurde,
21 Stunden lang bei 200°C bis 205°C zur Reaktion gebracht. Nach
Abkühlen wird das Gemisch in Wasser gegossen, mit Essigsäure
neutralisiert und 9-Methylantracen mit Äther extrahiert. Nach
Abziehen des Äthers kristallisiert man aus Methanol um

F_p : 181°C Lit. 183 - 183,7°C ¹¹⁷⁾

NMR: τ = 7,0 ppm (Singulett) - CH_3

τ = 2,1 - 2,6 ppm Anthracen

Vilsmeier-Formylierung von 9-Methylantracen

Für die Darstellung des 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyds aus
9-Methylantracen kann die allgemeine Vorschrift für die Vilsmeier-
Synthese angewendet werden, wobei auf o-Dichlorbenzol als Lösungs-
mittel verzichtet werden kann.

Das Formylierungsprodukt wird zunächst aus Eisessig, danach mehr-
mals aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.

Die entstehenden orangefarbenen Nadeln werden im Hochvakuum bei 60° mehrere Stunden getrocknet:

F_p :	170°C	Lit. 171,9 - 172,6	117)
NMR :	$\tau = 7,0$ ppm (Singulett)	-CH ₃	
	$\tau = 2,1 - 2,6$ ppm	Anthracen	
	$\tau = -1,3$ ppm (Singulett)	-CHO	
IR:	$\tilde{\nu} = 1665 \text{ cm}^{-1}$	C=O (lageidentisch mit C=O von 9-Anthracencarbaldehyd)	

10.2.3 10-Methoxy-9-Anthracencarbaldehyd

Auch 10-Methoxy-9-Anthracencarbaldehyd ist durch Vilsmeier-Formylierung zugänglich, wenn von 9-Methoxyanthracen ausgegangen wird. Dieses ist leicht durch Reduktion von Anthrachinon mit Zinn in Eisessig¹²⁰⁾ und Alkylierung mit Dimethylsulfat zu erhalten.

Anthron aus Anthrachinon¹²⁰⁾

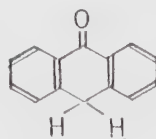
10 g (0,05 mol) Anthrachinon werden mit 500 ml Eisessig zum Sieden erhitzt. Bei Siedetemperatur fügt man 25 g Zinngranalien hinzu.

Die Lösung färbt sich braun. Zur Aufrechterhaltung der Wasserstoffentwicklung wird regelmäßig wenig rauchende Salzsäure zugesetzt.

Nach etwa 1/2 Stunde ist die Reaktion beendet. Die Vollständigkeit der Umsetzung ist daran erkennbar, daß sich beim Abkühlen kein Niederschlag von Anthrachinon bildet, sondern die Lösung klar bleibt.

Das Anthron wird durch Eingießen in salzsäurehaltiges Wasser ausgefällt, abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert.

NMR: $\tau = 4,2$ ppm (Singulett)



9-Methoxyanthracen ¹²¹⁾

25 g Anthron werden mit wenig Äthanol zum Sieden erhitzt. Durch Natronlauge wird das tautomere Anthron-Anthranol-Gleichgewicht zur Hydroxyverbindung hin verschoben. Bei Zugabe der Lauge färbt sich die Lösung gelb. Zugabe von wenig Dimethylsulfat führt zu ihrer Entfärbung.

Dieser Vorgang wird wiederholt, bis die Natronlauge keine Verfärbung mehr erzeugt.

Gegen Ende der Reaktion trübt sich zunächst die Lösung und später scheiden sich weiße Kristalle aus. Sie werden abgesaugt und mit verdünnter Natronlauge und Natriumhydrogensulfit mehrmals ausgekocht, wobei wenig Anthrachinon in Lösung geht. Nach zweimaligem Umkristallisieren erhält man 19 g 9-Methoxyanthracen (73%).

F_p 4 91°C Lit. 96°C ¹²²⁾

IR : identisch ¹²³⁾

10-Methoxy-9-Anthracencarbaldehyd aus 9-Methoxyanthracen

Die Formylierung von 9-Methoxyanthracen erfolgt nach Vorschlag von Nédélec und Rigaudy mit N,N-Dimethylformamid ohne Zusatz von Lösungsmittel.

Die entstehende rotorange Masse wird wie üblich hydrolysiert. Die Reinigung erfolgt durch mehrmalige Chromatographie an Aluminiumoxid (IV bis V) mit Benzol als Elutionsmittel.

F_p: 166 - 167°C

Lit. 169-168°C¹²²⁾

IR: $\tilde{\nu}$ = 1665 cm⁻¹

C=O (lageidentisch mit C=O bei 9-Anthracencarbaldehyd, vgl. auch Lit. 122 Fig. 8)

10.2.4 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd

Die Darstellung von 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd nach Vilsmeier erfolgt aus Anthrachinon reduktiv mit N,N-Dimethylformamid. Als Reduktionsmittel wird Eisenpulver verwendet. Die Reaktion ist in einer Reaktionsstufe durchführbar.

Arbeitsvorschrift¹²⁴⁾

Zu einer Suspension aus 16,6 g (0,1 mol) Anthrachinon und 9 g Eisenpulver (0,15 mol) in 120 ml N,N-Dimethylformamid tropft man bei Zimmertemperatur 29,2 g (0,2 mol) Phosphoroxyltrichlorid. Die Mischung wird zwei Stunden lang bei 95°C erwärmt, wobei Verfärbung von weiß nach dunkelbraun eintritt. Das Einsetzen der Reaktion ist durch heftige Gasentwicklung angezeigt.

Nach Abkühlen gießt man die viskose Masse in 500 ml Wasser und rührt, bis der entstehende braune Niederschlag filtrierbar wird. Dieser wird abgesaugt und mehrmals mit Benzol extrahiert. Nach Abziehen des Benzols verbleibt ein gelber Rückstand, der aus Eisessig umkristallisiert wird.

Nach Trocknung erhält man 10 g (40%) 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd.

Die weitere Reinigung erfolgt durch Chromatographie über Kieselgel (Korngröße 0,2 - 0,5 mm).

F_p : 220 - 221°C

Lit. 215 - 216°C (24)

IR : $\tilde{\nu} = 1670 \text{ cm}^{-1}$

C=O (bei 9-Anthracencarbaldehyd
1665 cm^{-1})

Analyse : C : 74,51 %

ber. 74,81%

H : 3,93 %

3,78%

Cl : 14,36 %

14,76%

11. Angaben über weitere, für die Untersuchung erforderliche
Substanzen

Tabelle 22 informiert über Herkunft, Reinigung und Darstellung
von Substanzen, die für die experimentelle Arbeit von Bedeutung
sind.

Tabelle 22:

Verbindung	Herkunft	Reinheit	weitere Behandlung
Morpholin	Fluka	puriss.	Aufbewahrung über Molekularsieb 3Å., umkondensiert im Hochvakuum vor Verwendung
Morpholin	BASF	techn.	a)
Benzoesäure	Natl.Bur. Standards		Sublimation bei 10^{-3} Torr und 100°C
Salicylsäure	Merck	DAB 7	Trocknen in Vakuum
p-Nitrobenzoesäure			mehrmals aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, am Hochvakuum getrocknet, $F_p = 240-241^{\circ}\text{C}$ (Lit. 241°C)
3,5-Dinitrobenzoesäure	Riedel de Haen	f.Analyse	aus Äthanol umkristallisiert, getrocknet.
HBr	b)		
Phenol	Merck	p.A.	Sublimation bei 10^{-4} Torr unmittelbar vor Verwendung
p-Cyanphenol	Fluka	purum	c) s.o.
Tetrabutylammonium-hexafluorphosphat	Fluka	purum 98%	mehrmals aus Äthanol (abs.) umkristallisiert bei 10^{-3} Torr und 100°C getrocknet
Tetraäthylammonium - perchlorat	d)		
Acetonitril	e)		
Benzol	Merck	p.A.	Trocknung nach ¹²⁵⁾ , s.
Benzonitril	f)		
o-Dichlorbenzol	Merck	ü.A.	Trocknung nach ¹²⁵⁾
Äthanol	Merck	p.A.	Trocknung nach ¹²⁵⁾
Kaliumsalicylat	g)		
Morpholinium-p-Nitrobenzoat	h)		
Morpholinium-3,5-Dinitrobenzoat	i)		
Tetraäthylammoniumbenzoat	k)		
N,N-Diphenylguanidin	Fluka	purum	2 x aus Toluol umkrist., $F_p 147^{\circ}\text{C}$

Chemische Stoffe, die einer besonders hervorzuhebenden Behandlung unterworfen wurden, sind durch die Anmerkungen a) bis k) gekennzeichnet.

a) Morpholin (BASF, techn.)

Morpholin wurde über festem KOH vorgetrocknet, 2 mal unter Stickstoff bei 30 - 35 Torr über eine Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Vor der Verwendung erfolgt weitere Trocknung über Molekularsieb (3 Å).

Berechnungsindex der Hauptfraktion:

$$\text{Berechnungsindex der Hauptfraktion: } n_D^{20} = 1,4545 - 1,4548 \text{ Lit. } 1,4548$$

b) Bromwasserstoffsäure

Das angewendete, von G. Brauer¹²⁶⁾ beschriebene Verfahren zur Darstellung von Bromwasserstoffsäure als Gas unter wasserfreien Bedingungen, basiert auf der Bromierung von Tetralin. Dazu wird Brom (p.A.) zu über Natriumsulfat getrocknetem und zu frisch destilliertem Tetralin, das einige Eisenspäne enthält, getropft. Das entstehende Gas wird durch weitere Waschflaschen, die Tetralin enthalten, geleitet, um es von nicht umgesetztem Brom zu reinigen.

Zur weiteren Verwendung bei den kinetischen Messungen wird HBr durch Kühlung eines Gefäßes mit Aceton/Trockeneis-Kältemischung bei -60°C bis -70°C ausgefroren.

Für die Messung werden Stammlösungen von Bromwasserstoffsäure in Acetonitril durch Überleiten des Gases in das Gefäß der zur Herstellung der Meßlösungen entwickelten Apparatur (vgl. 9.1, Abb. 31) und Durchleiten durch frisch überkondensiertes Acetonitril hergestellt.

Etwa 5 ml dieser Lösung werden entnommen, mit 10 ml Wasser verdünnt und zur Bestimmung der HBr-Konzentration mit 0,01 n-NaOH (gegen Methylorange als Indikator) titriert. Die zusätzliche Bestimmung des Bromids nach Vollhard ¹²⁷⁾ führt zu übereinstimmendem Ergebnis.

c) Bestimmung der Phenolkonzentration in Stammlösungen von Phenol in Acetonitril

Die Konzentration des Phenols wurde durch spektroskopische Messungen bei 36050 cm^{-1} und Vergleich mit Literaturdaten ¹²⁸⁾ ermittelt.

d) Tetraäthylammoniumperchlorat

Nur die ersten kinetischen Messungen wurden mit Tetraäthylammoniumperchlorat als Leitsalz durchgeführt.

Wegen der deutlich hygroskopischen Eigenschaften wurde es bei späteren Messungen durch das weniger hygroskopische Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat ersetzt.

e) Acetonitril

Technisches Acetonitril wurde nach einer Modifikation des Verfahrens B von Walter und Ramaley ¹²⁹⁾ gereinigt.

Zur Entfernung der Hauptmenge chemischer Verunreinigungen dienten zwei Reinigungsschritte:

- 1) Friedel-Crafts-Reaktion mit anschließender langsamer Destillation über eine 70 cm lange Vigreux-Kolonne
- 2) Kochen mit Kaliumpermanganat und Destillation wie zuvor unter Zusatz von Lithiumcarbonat.

Das vorgereinigte Lösungsmittel wurde getrocknet und über eine Füllkörperkolonne von 1,8 m Länge fraktioniert destilliert. (Einzelheiten des Verfahrens wurden von Herrn Dr. J. Heinze entwickelt. Ihm sei an dieser Stelle für die gute Zusammenarbeit herzlich gedankt).

Die verwendete Fraktion siedet bei 81°C .

Das Lösungsmittel ist optisch durchlässig bis 50000 cm^{-1} (Bei 50000 cm^{-1} , gemessen in 1-cm Küvetten mit Luft als Vergleich, beträgt die Extinktion $E < 0,1$).

Der Restgehalt an Wasser ist für eine Erfassung durch Karl-Fischer-Titration zu gering. Im Cyclovoltammogramm erhält man bei -2,8 Volt kein Signal, das die Reduktion von Wasser anzeigt.

Auch der Gehalt an sauren Verunreinigungen entzieht sich dem Nachweis. In einer Lösung von Acridinorange wird keine Absorption durch die protonierte Spezies bei 20000 cm^{-1} beobachtet. Da der Extinktionskoeffizient 40000 l/mol cm beträgt, ist der Säuregehalt geringer als 10^{-8} mol/l .

f) Benzonitril ¹³⁰⁾

Technisches Benzonitril wird mit 10 Gew.% Phosphorsäure versetzt, über Nacht gerührt und bei reduziertem Druck destilliert. Anschließend wird das Destillat mit 5 Gew.% Di-Phosphorpentoxyd versetzt und nach mehrstündigem Rühren ebenfalls destilliert. Dieser Vorgang wird zweimal wiederholt. Nach dem dritten Zusatz von Di-Phosphorpentoxyd unter Schutzgasatmosphäre, erfolgt fraktionierte Destillation über eine 150 cm lange Füllkörperkolonne bei 10 - 15 Torr, wobei 10% der Gesamtmenge als Vorlauf verworfen werden.

Nun wird so viel Kalium zugegeben, bis durch Rotfärbung die Entstehung von Benzonitrilradikalanionen angezeigt ist. Zuletzt wird erneut bei 10 bis 15 Torr fraktioniert. 20% werden als Vorlauf verworfen.

Die Hauptfraktion geht bei 80 bis 90°C über. Das Produkt ist frei von Säuren und Basen und geeignet für elektrochemische Untersuchungen.

g) Kaliumsalicylat

Zu einer Lösung von 6,2 g Salicylsäure in 50 ml Äthanol wird eine Lösung von 2,8 g KOH in 40 ml Äthanol getropft. Es fällt ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Äther gründlich gewaschen wird.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol und Trocknen im Hochvakuum bei 140°C erhält man analysenreines Produkt.

F_p	: 255° (Zersetzung)	
Analyse	: C : 47,62%	ber. 47,6%
	H : 2,69%	2,8%

h) Morpholinium-p-Nitrobenzoat

p-Nitrobenzoesäure wird in Aceton gelöst. Unter langsamem Zutropfen von Morpholin wird das Salz ausgefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Da p-Nitrobenzoesäure in kaltem Wasser schwer löslich ist, ihre Morpholiniumsalze sich dagegen gut lösen lassen, wird zur Abtrennung von Restsäure das Präparat in wenig Wasser gelöst. Nach Filtration und Abziehen des Wassers wird das Produkt am Hochvakuum bei etwa 130°C getrocknet.

Zur Prüfung der Reinheit wird der Extinktionskoeffizient, der aus einer 2 bis $5 \cdot 10^{-4}$ molaren Lösung des Salzes in 0,1 n-NaOH durch Messung der Extinktion bei 36900 cm^{-1} ermittelt wurde, mit Literaturdaten ¹³⁰⁾ verglichen. Es wurde bis auf 1% Übereinstimmung erzielt.

i) Morpholinium-3,5-Dinitrobenzoat

Die Darstellung von Morpholinium-3,5-Dinitrobenzoat erfolgt unter sinngemäßer Anwendung des unter h) beschriebenen Verfahrens.

Die Reinheit des Salzes wurde durch Spektrenvergleich mit einer Lösung von 3,5-Dinitrobenzoesäure in 0,1 n NaOH überprüft. Die Extinktionskoeffizienten bei 32500 cm^{-1} stimmen innerhalb von 4% überein.

k) Tetraäthylammoniumbenzoat

3,2 g Tetraäthylammoniumbromid werden in 50 ml kaltem Wasser gelöst. Durch Zugabe von 4,2 g Silberoxid wird das Bromid in das Hydroxid überführt. Das schlammig ausfallende Silberbromid wird abfiltriert.

Tetraäthylammoniumhydroxid wird durch portionsweise Zugabe von Benzoesäure zum Benzoat umgesetzt. Durch eine Probe mit Phenolphthalein wird die Vollständigkeit des Umsatzes überprüft.

Danach wird zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit wenig heißem Aceton aufgenommen.

Beim Erkalten kristallisiert das Salz in weißen Nadeln aus (die Kristallisation muß ggf. durch Animpfen in Gang gesetzt werden).

Der Niederschlag wird abgesaugt und am Hochvakuum bei 10^{-4} Torr und 90°C getrocknet. Da das Salz sehr hygroskopisch ist, ist es vor jeder Verwendung erneut zu trocknen.

Die Reinheit des Präparates wurde spektroskopisch überprüft.

Der Extinktionskoeffizient am Maximum der Absorption des Benzoats stimmte mit Literaturdaten ¹³¹⁾ überein.

1,1-Diamin des 9-Anthracencarbaldehyds

Der Nachweis, daß es sich bei der erwähnten Folgereaktion um die Bildung des 1,1-Diamins handelt, wird durch Isolierung des Produktes und seine Charakterisierung erbracht.

Für einen Modellversuch werden 1,43 g ($7 \cdot 10^{-3}$ mol) 9-Anthracencarbaldehyd in 100 ml Morpholin gelöst und 24 Stunden unter Inertgasatmosphäre und Lichtausschluß bei Zimmertemperatur gerührt. Der sich abscheidende Niederschlag aus blaßorangefarbenen Nadeln ergibt 670 mg ($2 \cdot 10^{-3}$ mol) Produkt.

F_p : 205°C (Zersetzung)

Analyse	: C : 76,65%	ber. 76,2%
	H : 7,29%	7,17%
	N : 7,68%	7,73%

Z u s a m m e n f a s s u n g

Obwohl das Temperatursprungverfahren mit Joule'scher Heizung fast ausschließlich zu Untersuchungen schnell ablaufender chemischer Reaktionen in wässriger Lösung herangezogen wurde, ist es auch für Reaktionen in dem weniger polaren Lösungsmittel Acetonitril geeignet. Am Beispiel der Addition von Morpholin an substituierte 9-Anthracencarbaldehyden wird aber gezeigt, daß nur bei Anwendung besonderer experimenteller Techniken konsistente Ergebnisse zu erhalten sind.

Durch endergonische Reaktion von 9-Anthracencarbaldehyd und Morpholin entsteht ein 1-Aminoalkohol, der mit einem weiteren Molekül Morpholin einen Wasserstoffbrückenkomplex bildet. Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des 1-Aminoalkohols hat in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität und unterschiedlicher protischer Eigenschaften den gleichen Wert von $K_A = (0,023 \pm 0,003) \text{ l/mol}$.

Die Wasserstoffbrückenkomplexbildung ist eine exergonische Reaktion. Ihre Konstante ist vom Lösungsmittel abhängig. Sie hat den geringsten Wert in Äthanol und den größten in Benzol.

Beide Gleichgewichtskonstanten ändern sich, wenn 9-Anthracencarbaldehyd durch eine Reihe 10-substituierter 9-Anthracencarbaldehyde ersetzt wird. Während jedoch die Konstante der Bildung des 1-Aminoalkohol abnimmt, steigt der Wert für die Konstante der Wasserstoffbrückenkomplexbildung in der Reihe 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd, 9-Anthracencarbaldehyd und 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd an.

Die Geschwindigkeit der Bildung des 1-Aminoalkohols in reinem säure-freien Acetonitril ist für Messungen mit dem Temperatursprungverfahren zu gering.

Dagegen ist die Reaktion in Lösungen, die Carbonsäuren oder Mineralsäuren enthalten, deutlich beschleunigt.

Um diese Beobachtung zu erklären, ist die vollständige Kenntnis des komplexen Säure-Base-Verhaltens in Acetonitril, das neben der Bildung von Ionen aus den Neutralsäuren beziehungsweise Neutralbasen vor allem auch durch die Entstehung von Ionenpaaren und homokonjugaten Ionen gekennzeichnet ist, erforderlich. Konstanten für diese Gleichgewichte wurden, sofern sie nicht der Literatur entnommen werden konnten, bestimmt und mit ihrer Hilfe die Konzentrationen der nebeneinander vorliegenden sauren und basischen Komponenten in einer Meßlösung berechnet.

Zwischen ihnen und der experimentell bestimmten Relaxationszeit besteht ein regelmäßiger Zusammenhang. Der Kehrwert der Relaxationszeit ist die Summe reziproker spezifischer Relaxationszeiten, die ihrerseits linear von den Konzentrationen der protischen Spezies -freie Säure, Morphiniumion, Ionenpaare aus Morpholin und freier Säure und homokonjugates Morphiniumion - abhängen. Dies beweist die allgemeine Säurekatalyse bei der Reaktion.

Es konnte darüber hinaus gezeigt werden, daß die Reaktion nicht basekatalysiert ist.

Neutralsäuren stellen um den Faktor von 1000 wirksamere Katalysatoren als Kationsäuren dar.

Sowohl die katalytischen Konstanten der Neutralsäuren, als auch die katalytischen Konstanten der sich von ihnen ableitenden Ionenpaare gehorchen dem Brönsted'schen Katalysengesetz in der von Eigen erweiterten Form. Darüberhinaus ändern sich die katalytischen Konstanten mit der Basizität der Aldehydkomponente systematisch. Die Geschwindigkeit der Bildung des 1-Aminoalkohols ist bei 10-Methyl-9-Anthracencarbaldehyd geringer als bei 9-Chlor-10-Anthracencarbaldehyd.

Der Mechanismus der Reaktion ist wie folgt zu beschreiben: Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird ein aus der Aldehydkomponente und Morpholin entstandenes zwitterionisches Zwischenprodukt durch Reaktion mit der Säure in den 1-Aminoalkohol überführt.

Durch die von den Ionenpaaren bestimmten spezifischen Relaxationszeiten wird ein zweiter Reaktionsweg deutlich. Die Konstanten dieser Katalysatoren zeigen die gleiche Abhängigkeit von Säurestärke und Aldehydbasizität wie die katalytischen Konstanten der freien Säure und des Morpholiniums. Eine Protonenübertragung auf ein Zwischenprodukt ist also auch hier die kinetisch signifikante Elementarreaktion. Ihr ist allerdings ein Assoziationsgleichgewicht des Zwitterions mit dem Morpholin vorgelagert, dessen Gleichgewichtskonstante K_{32} zu 2,6 l/mol ermittelt wurde.

Die Tatsache, daß von einem Zwischenprodukt zwei Reaktionswege ausgehen, die zum gleichen Produkt führen, ist der bisher direkteste Beweis für das Auftreten zwitterionischer Zwischenprodukte bei der Reaktion von Stickstoffbasen mit Carbonylverbindungen.

Literatur

- 1 J. Zabicky. The Chemistry of the Carbonyl Group, Interscience Publishers, 1970
- 2 J.W. Bunting, D.J.Norris. J.Amer.Chem.Soc. 99, 1190 (1977)
- 3 H. Bochow. 4-Phenyl-2-Chinnuklidinol Ein stabiles α -Carbinolamin, Dissertation Freiburg 1975
- 4 J. Aronson, W.L. Meyer, T.D. Brock. Nature (London) 202, 555 (1966)
- 5 R. Robinson. Angew. Chem. 69, 40 (1975)
- 6 H. Freytag, F. Möller, G. Pieper, H. Söll. In Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie, Band IX, 2. G. Thieme, Stuttgart 1958, S. 73 ff
- 7 O. Dimroth, R. Ziepripitz. Chem. Ber. 35, 984 (1902)
- 8 A. Ülender. Z.Physik.Chem. (Leipzig). 129, 1 (1927)
- 9 B. Kastening, L. Holleck, G. Melkonian. Z. Elektrochem. (Ber. Bunsenges.Phys.Chem.) 60, 130 (1955)
- 10 A.V. Willi. Helv.chim.acta 39, 1193 (1956)
- 11 E.G.Sander, W.P.Jencks. J.Amer.Chem.Soc. 90, 6154 (1968)
- 12 H. Diebler, R.N.F.Thorneley. J.Amer.Chem.Soc. 95, 896 (1973)
- 13 R.N.F. Thorneley, H. Diebler. J.Amer.Chem.Soc. 96, 1072 (1974)
- 14 J.M.Sayer, B. Pinsky, A.Schonbrunn, W.Washtien. J.Amer.Chem. Soc. 96, 7998 (1974)
- 15 J.Hine, F.C.Kokesch, J.Amer.Chem.Soc. 92, 4383 (1970)
- 16 W.R.Abrams, R.G.Kallen. J.Amer.Chem.Soc. 98, 7777 (1976)
- 17 W.P.Jencks. Acc.of Chem.Res. 9, 425 (1976)
- 18 W.P.Jencks. Chem.Rev. 72, 705 (1972)
- 19 W.P.Jencks, J.M.Sayer. Structure and Mechanism in Complex Acid-base Catalyzed Reactions, Faraday Symp. No. 10, Stirling 1975
- 20 W.P.Jencks. Progr. in Phys.Org.Chem. 2, 63 (1964)
- 21 W.P.Jencks. Catalysis in Chemistry and Enzymology McGraw Hill, New York, 1969, Chapter 3 and 10
- 22 T.D.Steward, H.P.Kung. J.Amer.Chem.Soc. 55, 4813 (1933)
- 23 J.F.Bunnnett in S. Lewis Techniques of Chemistry, Vol. 6, Part I, 3rd Ed., Wiley-Interscience, 1974, Chapt. 4, pp. 145
- 24 M.Capon, M.C.Smith. J.Chem.Soc. (B) 1969, 1031

- 25 E.S.Gould Mechanismen und Struktur in der organischen Chemie, Verlag Chemie 2. Auflage (1971), S. 209 f.
- 26 R.P.Bell. Adv. in Catalysis IV, 151 (1952)
- 27 J.N.Brönsted, W.F.K.Wynne Jones. Trans.Farad.Soc. 25, 59 (1929)
- 28 J.N.Brönsted, K.J.Pedersen. Z.Phys.Chem. 108, 185 (1923)
- 29 R.P.Bell. The Proton in Chemistry, 2nd Ed.Chapman + Hall 1973, Chapter 10
- 30 M.Eigen, W.Kruse. Z.Naturforsch. 18b, 857 (1963)
- 31 M. Eigen. Angew.Chem. (Int.Ed.Engl.) 3, 1 (1964)
- 32 M. Eigen. Proton Transfer and general Acid Base Catalysis, in S. Claesson: Fast Reactions and Primary Processes in chemical Kinetics. Nobel Symp. 5, Interscience 1967
- 33 M.L.Ahrens, M. Eigen, W. Kruse, G. Maass. Z. Elektrochem. (Ber.Bunsenges.Phys.Chem.) 74, 380 (1970)
- 34 J.M.Sayer, W.P.Jencks. J.Amer.Chem.Soc. 91, 6353 (1969)
- 35 S.Rosenberg, J.M.Silver, S.M.Sayer, W.P.Jencks. J.Amer.Chem. Soc. 96, 7986 (1974)
- 36 W.P.Jencks. J.Amer.Chem.Soc. 81, 475 (1959)
- 37 E.H.Cordes, W.P. Jencks. J.Amer.Chem.Soc. 84, 4319 (1962)
- 38 B.M.Anderson, W.P.Jencks. J.Amer.Chem.Soc. 82, 1773 (1960)
- 39 G.Maass, F. Peters. Angew.Chem. 84, 430 (1972)
- 40 M. Eigen, K.Tamm. Z.Elektrochem. (Ber.Bunsenges.Phys.Chem.) 66, 197 (1962)
- 41 J.M.Sayer, W.P.Jencks. J.Amer.Chem.Soc. 95, 5637 (1973)
- 42 ibid, Appendix
- 43 M.Eigen, W.Kruse, G.Maass, L.DeMaeyer. Progr.React.Kin.II, 287
- 44 J.P.Fox, W.P.Jencks. J.Amer.Chem.Soc. 96, 1436 (1974)
- 45 H.Strehlow, W.Knoche. Fundamentals of Chemical Relaxation. Monographs in Modern Chemistry, Vol. 10, Weinheim/New York 1977
- 46 G.H.Czerlinski. Chemical Relaxation, Marcel Dekker, New York 1966
- 47 C.F.Bernasconi. Relaxation Kinetics. Academic Press, 1976
- 48 M.Eigen, L.DeMaeyer. Relaxation Methods. in A. Weisenberger: Technique of Organic Chemistry Vol. VIII, Part II, 1963, pp. 895
- 49 M.Eigen, L.DeMaeyer in G.G.Hammett Techniques of Chemistry, Vol. 6 Chapter 3, 3rd Ed.Wiley Intersciences, 1974
- 50 B.Chance in G.G.Hammett Techniques of Chemistry, Vol. 6, Chapter 8, 3rd Ed., Wiley Interscience, 1974

- 51 A.Weller. Progr.React.Kin. Vol. 1, Chapter 7, Pergamon Press, 1961
- 52 C.S.Johnson. Adv. in Magn.Resonance, Vol. 1, Chapter 2, Academic Press, 1965
- 53 G.Porter, M.A.West in G.G.Hammes Techniques of Chemistry, Vol. 6 Chapter 8, 3rd Ed., Wiley Interscience 1974
- 54 H. Strehlow in G.G.Hammes, Techniques of Chemistry, Vol. 6, Chapter 8, 3rd Ed., Wiley Interscience, 1974
- 55 J.Stuehr in G.G.Hammes Techniques of Chemistry, Vol. 6, Chapter 7, 3rd Ed., Wiley Interscience 1974
- 56 G.H.Czerlinski, M.Eigen. Z. Elektrochem. (Ber.Bunsenges. Phys. Chem.) 63, 652 (1959)
- 57 M. Eigen, G.Kurtze, K.Tamm. Z. Elektrochem. (Ber.Bunsenges. Phys.Chem.) 57, 103 (1953)
- 58 L.DeMaeyer, A. Persoons in G.G.Hammes Techniques of Chemistry, Vol.6, Chapter 6, 3rd Ed., Wiley Interscience 1974
- 59 W.Knoche in G.G.Hammes Techniques of Chemistry, Vol. 6, Chapter 4 3rd Ed., Wiley Interscience 1974
- 60 B.Perlmutter-Haymann. Adv. in Mol.Relaxation Processes 7, 133 (1975)
- 61 G.W.Castellan. Z. Elektrochem (Ber.Bunsenges.Phys.Chem.) 67, 898 (1963)
- 62 I.N.Bronstein, K.A.Semendjajew. Taschenbuch der Mathematik Verlag Harri Deutsch, 1970, S. 391
- 63 M. Krizan, H.Strehlow. Chemical Instrumentation 5, 99 (1973-74)
- 64 R.Winkler. Kinetik und Mechanismus der Alkali- und Erdalkali-Komplexbildung in Methanol, Dissertation Wien 1969
- 65 C.F.Bernasconi. J.Amer.Chem.Soc. 92, 4682 (1970)
- 66 C.F.Bernasconi. R.G.Bergstrom, W.J.Boyle, Jr. J.Amer.Chem.Soc. 96, 4643 (1974)
- 67 V.Gutmann, R.Schmid, Monatsh.f.Chemie 102, 806 (1971)
- 68 V. Gutmann, R.Schmid, Monatsh.f.Chemie 102, 798 (1971)
- 69 V.Gutmann, R.Schmid , Monatsh.f.Chemie 102, 1217 (1971)
- 70 C.F.Bernasconi, R.H. deRossi. J.Org.Chem. 38, 500 (1973)
- 71 C.F.Bernasconi, J.Amer.Chem.Soc. 92, 129 (1970)
- 72 J.D.Roberts, M.C.Caserio. Basic Principles of Organic Chemistry, W.A.Benjamin, 1965, p. 72 (dort zitiert aus T.L.Cottrell, The Strength of Chemical Bonds, Butterworths, 2nd Ed. 1958)

- 73 Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen I. Band, 2. Teil
Springer 1951
- 74 C.Bordat, B.Gaux, P. LeHénaff. C.R.Acad.Sc.Paris, Série C,
281, 579 (1975)
- 75 G. Culbertson, R.Pettit. J. Amer.Chem.Soc. 85, 741 (1963)
- 76 N. Jones. J. Amer.Chem.Soc. 67, 2127 (1945)
- 77 H.Hellmann, O. Opitz. Angew.Chem. 68, 265 (1956)
- 78 H. Magg, F. Strohmusch. Ann.Chem. 1976, 1767
- 79 C.Reichardt. Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie,
1. Aufl. Verlag Chemie, 1969, S. 161 ff.
- 80 R.O.C.Norman, P.D.Ralph, J.Chem.Soc. 1961, 2221
- 81 H.H.Jaffé, Chem. Rev. 53, 191 (1953) dort in Tabelle 2,
Reaktion Nr. 139 verwiesen auf W.L.Bright, H.T.Briscoe J.Phys.
Chem. 37, 787 (1933) und J.W.Baker, H.P.Hopkins. J.Chem.Soc.
1949, 1089
- 82 J.F.Coetzee, G.R.Padmanabhan. J.Amer.Chem.Soc. 87, 5005 (1965)
- 83 I.M.Kolthoff. Anal.Chem. 46, 1992 (1974)
- 84 I.M.Kolthoff. Acid-Base-Reactions in Nonaqueous Solvents (ohne
Jahresangabe)
- 85 J.F.Coetzee Progr. in Phys.Org.Chem. 4, 45 (1967)
- 86 I.M.Kolthoff, M.K.Chantooni, Jr. J.Phys.Chem. 70, 856 (1966)
- 87 I.M.Kolthoff, M.K.Chantooni Jr. J.Amer.Chem.Soc. 85, 2195 (1963)
- 88 I.M.Kolthoff, M.K.Chantooni, Jr. J.Amer.Chem.Soc. 85, 426 (1963)
- 89 J.F.Coetzee, G.P.Cunningham. J.Amer.Chem.Soc. 87, 2534 (1965)
- 90 I.M.Kolthoff, S.Bruckenstein, M.K.Chantooni, Jr. J.Amer.Chem.
Soc. 83, 3927 (1961)
- 91 I.M.Kolthoff, M.K.Chantooni, Jr. J.Amer.Chem.Soc. 91, 4621 (1969)
- 92 P.R.Wells. Chem.Rev. 63, 171 (1963) Dort zitiert aus P.H.
McDaniel, H.C.Brown. J.Org.Chem. 23, 420 (1958)
- 93 H.A.Benesi, J.H.Hildebrand. J.Amer.Chem.Soc. 71, 2703 (1949)
- 94 R.Blume, H.Lachmann, H.Mauser, F. Schneider. Z.Naturforsch.
29b, 500 (1974)
R.Blume, H.Lachmann, J.Polster Z.Naturforsch. 30b, 263 (1975)
R.Blume, J.Polster. Z.Naturforsch. 30b, 358 (1974)
J.Polster, Z.Phys.Chem. N.F. 97, 55 (1975)

- 95 D.W.Marquardt. Least-squares Estimation of Nonlinear Parameters
FORTRAN-Programm, März 1964, Engineering Dept. E.I.DuPont de
Nemours + Co, Eingerichtet zur Verwendung am Rechenzentrum
Freiburg
- 96 I.M.Kolthoff, M.K.Chantooni, Jr., J.Amer.Chem.Soc. 87, 1004 (1965)
- 97 M.K.Chantooni, Jr. I.M.Kolthoff . J.Amer.Chem.Soc. 80, 1306(1976)
- 98 C.H.Langford, J.P.K.Tong. Acc.of Chem.Res. 10, 258 (1977)
- 99 M.Eigen. Die "unmessbar" schnellen Reaktionen, Nobelvortrag
11.Dezember 1967
- 100 J.Fastrez. J.Amer.Chem.Soc. 99, 7004 (1977)
- 101 D.D.Perrin. Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous
Solution, Butterworths, London, 1965
- 102 P.R.Wells. Chem.Rev. 63, 171 (1963), Kap.III, Absc-nitt B
- 103 G.Kortüm, W.Vogel, K.Andrussow. Dissoziationskonstanten organischer
Säuren in wässriger Lösung, Butterworths, London, 1961
- 104 Zitat 12, Ref. 24
- 105 M.A.Paul, F.A.Long. Chem.Rev. 57, 1 (1957)
- 106 M.I.Page, W.P.Jencks. J.Amer.Chem.Soc. 94, 8828 (1972)
- 107 Zitat 25, a.a. O.Chapter 10, p. 444
- 108 G.E.Lienhard, Tung-chia Wang. J.Amer.Chem.Soc. 91, 1146 (1969)
- 109 R.C.West. Handbook of Chemistry and Physics, 51st Ed., 1970-71,
The Chemical Rubber Co.
- 110 I.Gyenes Titrationen in nichtwässrigen Medien. Ferdinand Enke,
1970, S. 220 ff
- 111 Meßanlagen Studiengesellschaft m.b.H., Göttingen. Temperature
Jump Instrument System for Chemical Relaxation Studies, Techni-
cal Manual
- 112 U.E.Putmann, M.E.McEachern, J.E.Kilpatrick. J.Chem.Phys.
42, 749 (1965)
- 113 P.Walden, E.J.Birr. Z.Phys.Chem. A 144, 281 (1929)
- 114 H.Margenau, G.M.Murphy. Mathematik für Physik und Chemie,
Frankfurt und Zürich, 1965
- 115 O.Bayer in Houben.Weyl: Methoden der organischen Chemie Band VII/1,
G.Thieme-Verlag, Stuttgart, 1954, S. 29 ff.

- 116 L.F.Fieser, J.L.Hartwell. J.Amer.Chem.Soc. 60, 2555 (1938)
- 117 L.F.Fieser, J.E.Jones. J.Amer.Chem.Soc. 64, 1666 (1942)
- 118 H.Lorenz, R.Wizinger. Helv.chim.acta 28, 600 (1945)
- 119 G.J.Karantsos, F.M.Vane. J.Amer.Chem.Soc. 85, 3886 (1963)
- 120 C.Liebermann, A. Gimbel. Chem.Ber. 20, 1854 (1887)
- 121 K.H.Meyer, H.Schlosser. Ann.Chem. 420, 126 (1920)
- 122 L-Nédélec, J.Rigaudy. Bull.soc.chim.France 1960, 1204
- 123 C.J.Peuchert. The Aldrich Library of Infrared Spectra
Aldrich Chemical Company, Nr. 659 E
- 124 V.I.Rogovik, V.A.Kavrichchev, V.I.Tikhonov. Zh. org.Khim,
3, 1315 (1967) (CA 67:905668b)
- 125 J.A.Riddick, W.B.Bunger. Techniques of Chemistry, Vol. 2
3rd.Ed., p. 608, 645, 780
- 126 G.Brauer. Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie
Ferdinand Enke, Stuttgart, 1960
- 127 G.Jander, K.F.Jahr, H. Knoll. Maßanalyse, deGruyter, Berlin, 1969
- 128 S.Nagakura, M.Gouterman . J.Phys.Chem. 26, 881 (1957)
- 129 M.Walter, L.Ramaley. Anal.Chem. 45, 165 (1973)
- 130 R.Hülnhagen, R.Süttinger, persönliche Mitteilung
- 131 H.H.Perkampus, I.Sandemann, C.J.Timmons. UV-Atlas organischer
Verbindungen, Butterworth, Verlag Chemie, 1966, Nr. D9/T6
und D8/14
- 132 I.M.Kolthoff, M.K.Chantooni, Jr. J.Amer.Chem.Soc. 90, 5961 (1968)
- 133 J.Kielland. J.Amer.Chem.Soc. 59, 1675 (1937)
- 134 R.Süttinger, F.Strohbusch, in Vorbereitung
- 135 M.W.Smoluchowski, Z.Physik.Chem. 92, 129 (1917)
- 136 C.H.Bramford, C.F.H.Tipper. Comprehensive Chemical Kinetics
Vol. 2, Elsevier Publishing Company, 1969
- 137 G.R.Nash, G.B.Monk. Trans.Farad.Soc. 54, 1650 (1958)

Lebenslauf

1. Angaben zur Person:

Magg, Hans

geb. 15. Januar 1947 in Einsingen (jetzt: Ulm-Einsingen)

ledig

Vater: Johannes Magg (verstorben 1961)

Mutter: Johanna Magg, geb. Kleinknecht (verstorben 1971)

2. Angaben zur Ausbildung und bisherigen Tätigkeit:

1953-1958 Grundschule in Einsingen

1958-1960 Kepler-Gymnasium in Ulm

1960-1966 Schulen Schloß Salem

1966 Reifeprüfung

1966-1968 Wehrdienst(Soldat auf Zeit)

1969-1974 Studium der Chemie an der Universität Freiburg

1974 Diplomchemiker-Hauptprüfung

Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie unter
der Leitung von Herrn Dr. Strohhusch

1974-1978 Doktorarbeit am Institut für Physikalische Chemie unter
der Leitung von Herrn Dr. Strohhusch

